

CARINA DUARTE PEDRAZZOLI

REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA DE CHUMBO EM RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia de Materiais e
Processos (PIPE), Área de Concentração de
Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de
Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2004

CARINA DUARTE PEDRAZZOLI

REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA DE CHUMBO EM RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia de Materiais e
Processos (PIPE), Área de Concentração de
Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de
Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de A. Ponte

CURITIBA

2004

MENSAGEM

PRECISAM-SE:

De pessoas que tenham os pés na terra e a cabeça nas estrelas.

Capazes de sonhar, sem medo de seus sonhos.

Tão idealistas que transformem seus sonhos em metas.

Pessoas tão práticas que sejam capazes de tornar suas metas em realidade.

Pessoas determinadas que nunca abram mão de construir seus destinos e arquitetar suas vidas.

Que não temam mudanças e saibam tirar proveito delas.

Que tornem seu trabalho objeto de prazer e uma porção substancial de realização pessoal.

Que percebam, na visão e na missão de suas empresas, um forte impulso para sua própria motivação.

Pessoas com dignidade, que se conduzam com coerência em seus discursos, seus atos, suas crenças e seus valores.

Precisa-se de pessoas que questionem, não pela simples contestação, mas pela necessidade íntima de só aplicar as melhores idéias.

Pessoas que mostrem sua face serena de parceiros legais, sem se mostrar superiores nem inferiores, mas iguais.

Precisa-se de pessoas ávidas por aprender e que se orgulhem de absorver o novo.

Pessoas de coragem para abrir caminhos, enfrentar desafios, criar soluções, correr riscos calculados sem medo de errar.

Precisa-se de pessoas que construam suas equipes e se integrem nelas.

Que não tomem para si o poder, mas saibam compartilhá-lo.

Pessoas que não se empolguem com o seu próprio brilho, mas com o brilho do resultado alcançado em conjunto.

Precisa-se de pessoas que enxerguem as árvores mas também prestem atenção na magia da floresta- que tenham a percepção do todo e da parte.

Seres humanos justos, que inspirem confiança e demonstrem confiança nos parceiros, estimulando-os, energizando-os, sem receio que lhe façam sombra e sim orgulhando-se deles.

Precisa-se de pessoas que criem em torno de si um ambiente de entusiasmo, de

liberdade, de responsabilidade, de determinação, de respeito e de amizade.

Precisa-se de seres racionais. Tão racionais que compreendam que sua realização pessoal está atrelada à vazão de suas emoções.

É na emoção que encontramos a razão de viver.

Precisa-se de gente que saiba administrar COISAS e liderar PESSOAS.

Precisa-se urgentemente de repensar um novo ser.

(Autoria desconhecida)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter a oportunidade de ter desenvolvido esta tese.

Agradeço à minha família, ao meu pai, Carlos E. Pedrazzoli, pelas orações e força nos momentos de dificuldade, à minha mãe, Marilis N. D. Pedrazzoli, por estar presente em todos os momentos e à minha irmã, Dalila Duarte Pedrazzoli, pelas palavras de conforto ao longo destes anos.

Agradeço, ao meu orientador, Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte, pela paciência, pelas broncas dadas na hora certa, pela amizade durante estes 3 anos. Um período suficiente para se observar a pessoa excepcional que é.

Agradeço, ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE) pela oportunidade de realização deste trabalho.

Agradeço a UFPR pelo apoio financeiro através da bolsa de IC do Tesouro Nacional fornecida à amiga e estagiária Kathia I. Iryoda, a qual colaborou em todo o andamento deste trabalho.

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo pelo suporte financeiro aos experimentos realizados bem como ao CEPPA pelas análises por EAA, as quais foram feitas pela química Emilian B. Tiboni.

Agradeço ao Departamento de Tecnologia Química da UFPR, pela disponibilização de espaço físico e equipamentos das Usinas Piloto de Tecnologia Química.

Agradeço, ao Alexandre M. Maul, o qual projetou a célula de eletroremediação e ao Daniel, o qual colaborou na construção do reator.

Agradeço ao Prof. Dr. Moacir Kaminski pela atenção, paciência e discussões técnicas ligadas à disciplina de Termodinâmica.

Agradeço à amiga Marisa Borges pelo incentivo e por não ter deixado eu desistir.

Agradeço aos amigos, de mestrado, doutorado e iniciação científica do Grupo de Eletroquímica Aplicada (GEA) e ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) da UFPR.

Agradeço aos funcionários Roberto Fregonese, Aparecido Bogdanoviez e Amilton Acosta do Sindicombustíveis-PR, empresa onde trabalho, pela compreensão em entender minha ausência em certas ocasiões.

Agradeço a todos que não foram incluídos nesta lista. Muito obrigada.

Carina Duarte Pedrazzoli

SUMÁRIO

MENSAGEM.....	I
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SIGLAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO	2
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO	3
1.3. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. CARACTERÍSTICAS DO CHUMBO.....	7
2.1.1 Propriedades físicas e químicas	7
2.1.2 Fontes de resíduo	9
2.1.3 Fontes naturais	9
2.1.4 Fontes artificiais e uso	10
2.1.5 Toxidez	11
2.1.6. Características gerais	12
2.2. TÉCNICAS PARA TRATAMENTO DE SOLOS <i>IN SITU</i>	13
2.2.1 Fitorremediação	15
2.2.2 Transporte no solo	17
2.2.3 Solidificação/Estabilização.....	20
2.2.4 Eletrocinética	21
2.2.5 Variantes de processo de remediação eletrocinética	22
2.2.5.1 Electrokinetics, Inc.....	22
2.2.5.2 Geokinetics International, Inc.	25
2.2.5.3 Isotron Corporation	27
2.2.5.4. Battelle Memorial Institute	28
2.2.5.5. Consortium Process	29

2.3 DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA	35
2.3.1 Princípio da remediação eletrocinética no solo	38
2.3.1.1 Reações de eletrólises	39
2.3.1.2 Mudanças do pH no solo	39
2.3.1.3 Reações de Sorção	40
2.3.1.4 Precipitação/Dissolução	41
2.3.1.5 Transporte de contaminante, captura e remoção	41
2.3.1.6 Intensificação/Condição	42
2.3.2 FATORES QUE AFETAM A TECNOLOGIA ELETROKINÉTICA	43
2.3.3 LOCAL CONTROLADO	44
2.3.4 VANTAGENS DA TECNOLOGIA	45
2.3.5 LIMITAÇÕES DA TECNOLOGIA	46
2.3.6 ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA ELETROKINÉTICA	48
2.3.7 Custo da remediação eletrocinética	51
2.3.8 Fundamentos do processo de transporte	52
3. MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1. PREPARO DA AMOSTRA	56
3.2 MONTAGEM DO REATOR ELETROKINÉTICO	57
3.3 CIRCUITO ELÉTRICO E FORNECIMENTO DE POTÊNCIA	62
3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	62
3.4.1 Processo de operação do reator eletrocinético	62
3.4.2 Medidas de potencial	65
3.4.3 Medidas de concentração	66
3.4.4 Medidas de pH	68
3.4.5 Caracterização da areia tratada	68
3.4.6 Medidas voltamétricas	70
3.4.7 Medida da porosidade do solo	71
3.5. TRATAMENTO PRELIMINAR DOS DADOS	72
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1. AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CHUMBO PELA AREIA	77
4.2. OPERAÇÃO GALVANOSTÁTICA DO REATOR ELETROKINÉTICO	78
4.2.1 Análise galvanostática do reator eletrocinético	85
4.3. OPERAÇÃO POTENCIOSTÁTICA DO REATOR	

ELETROCINÉTICO	88
4.4. RESULTADOS DOS PARÂMETROS ENVOLVIDOS NA REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA	93
4.5. ANÁLISE DE RESULTADOS COM E SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL COM FLUXO DE ELETRÓLITO SUPORTE	96
4.5.1 Experimento com aplicação de potencial	97
4.5.2 Experimento sem aplicação de potencial	104
5. CONCLUSÕES	114
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	117
7. ANEXO 1 - MEMÓRIA DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS ENVOLVIDOS	120
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Contaminantes mais comuns nos solos.....	3
Figura 2 – Diagrama de equilíbrio do potencial – pH para o sistema água-chumbo à 25°C	8
Figura 3 – Sistema típico de transporte no solo	19
Figura 4 - Esquema da pluma contaminada e estacionada por um material eletrocinético	26
Figura 5 - Processo eletroacústico de descontaminação do solo	29
Figura 6 – Diagrama esquemático do processo de Lasagna TM	30
Figura 7 – Remediação integrada no local: Consortium	31
Figura 8 – Diagrama esquemático da aplicação típica da remediação eletrocinética	37
Figura 9 – Fenômeno eletrocinético	38
Figura 10 - Esquema do sistema de extração eletrocinética.....	57
Figura 11 - Arranjo experimental (a) reator eletroquímico, (b) cilindro, (c) câmaras de extremidade, (d) tirantes de aço-inox, (e) base contendo os eletrodos, (f) bomba, (g) fonte	58
Figura 12 – Corpo do reator eletrocinético explodido (a) câmaras de extremidade, (b) bases contendo os eletrodos, (c) corpo do reator eletrocinético onde 1,2,3,4 e 5 são os pontos de retirada da amostra	60
Figura 13 - Secção da base (a) eletrodo de aço-inox 304 correspondente ao anodo e eletrodo de chumbo correspondente ao catodo	61
Figura 14 – Câmara de extremidade (a) espaço adicional (b) orifício de escoamento (c) papel filtro (d) o-ring	61
Figura 15 – Visão esquemática do conjunto: (a) sonda que mede o potencial metal-solução com ponteira em aço 304, e (b) do eletrodo de referência calomelano/KCl, sat.....	65
Figura 16 - Representação esquemática do reator	66
Figura 17 – Espectrometria de absorção atômica.....	68
Figura 18 – Equipamento de fluorescência de raios-X.....	69
Figura 19 – Foto do potenciostato voltalab pgz 301.....	70

Figura 20 – Representação esquemática da célula usada para estudo voltamétrico	71
Figura 21 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo.....	78
Figura 22 - Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	80
Figura 23 - Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento.....	82
Figura 24 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento	84
Figura 25 - Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento	86
Figura 26 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	87
Figura 27 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	90
Figura 28 –Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento	91
Figura 29 – Gráfico concentração de chumbo nas câmaras x tempo de tratamento	93
Figura 30 - $\ln\left[\frac{C(t)}{C_o}\right]$ em função do tempo para o íon chumbo.....	94
Figura 31 - Gráfico densidade de corrente x potencial aplicado à célula de teste (velocidade de varredura 10 mV/s, a 25 °C com 5000 ppm de chumbo em solução)	95
Figura 32 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	98
Figura 33 – Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento.....	100
Figura 34 – Gráfico em 3 D do pH ao longo do reator x tempo de tratamento	100
Figura 35 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento	102
Figura 36 - Gráfico em 3 D da concentração de chumbo x tempo de tratamento.	103
Figura 37 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	105
Figura 38 - Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	106
Figura 39 – Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento.....	108
Figura 40 - Gráfico em 3 D do pH ao longo do reator x tempo de tratamento	109
Figura 41 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento	110
Figura 42 – Gráfico em 3 D da concentração de chumbo x tempo de tratamento.	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise das tecnologias para remediação em solos contaminados com metais.....	14
Tabela 2 – Tipos de Tecnologia de Fitorremediação: Vantagens e Desvantagens ..	16
Tabela 3 – Exemplos de hiperacumuladores de metais.....	17
Tabela 4 – Resumo da Tecnologia de Transporte no Solo	18
Tabela 5 – Resumo da tecnologia de solidificação/estabilização	21
Tabela 6 - Análise da tecnologia da remediação eletrocinética	34
Tabela 7- Caracterização da areia tratada.....	69
Tabela 8 – Resultados da concentração de chumbo x tempo	77
Tabela 9 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	79
Tabela 10 - Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento.....	81
Tabela 11 - Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento	83
Tabela 12 – Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento	85
Tabela 13 - Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento ($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução).....	87
Tabela 14 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento ($E = 10 \text{ V}$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução).....	89
Tabela 15 – Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento.....	90
Tabela 16 – Resultados da concentração de chumbo nas câmaras x tempo de tratamento ($E = 10 \text{ V}$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução).....	92
Tabela 17 - $(\ln C/C_0)$ x tempo.....	94
Tabela 18 – Tabela contendo os parâmetros operacionais	95
Tabela 19 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento (com circulação de nitrato de sódio e aplicação de potencial com $E = 10 \text{ V}$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)	97
Tabela 20 - Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento.....	99
Tabela 21 – Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento	102

Tabela 22 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento	105
Tabela 23 - Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento.....	107
Tabela 24 - Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento	110

LISTA DE SIGLAS

<i>BTEX</i>	- Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno
<i>CDM</i>	- Federal Programs Corporation
<i>CEC</i>	- Cation Exchange Capacity
<i>DNAPL's</i>	- Dense non-aqueous phase liquids
<i>DoD's</i>	- Small Business Innovative Research Program
<i>DOE</i>	- Office of Technology Development
<i>EAA</i>	- Espectrometria de absorção atômica
<i>EDTA</i>	- Etileno Diamina Tetra-Acético
<i>EIX</i>	- Electrochemical Ion Exchange
<i>ENH</i>	- Eletrodo normal de hidrogênio
<i>EPA</i>	- Environmental Protection Agency
<i>GE</i>	- General Electric
<i>GII</i>	- Geokinetics International
<i>PA</i>	- Puro
<i>PAH</i>	- Hidrocarbonetos aromáticos polinucleados
<i>PGDP</i>	- Paducah Gaseous Diffusion Plant
<i>SBIR</i>	- Small Business Innovative Research
<i>SITE</i>	- Superfund Innovative Technology Evaluation
<i>TCE</i>	- Tricloro - etileno
<i>TIO</i>	- Technology Innovation Office

LISTA DE SÍMBOLOS

$\nabla\phi$	- Potência do campo elétrico (mV)
ϕ	- Potencial elétrico aplicado (mV)
J_i^d	- Fluxo de difusividade mássica $\text{gmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
D_i^*	- Coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
J_i^*	- Fluxo de migração mássica das espécies $\text{gmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
u_i^*	- Mobilidade iônica ($\text{m}^2/\text{V.s}$)
τ	- Tortuosidade (adimensional)
σ	- Condutividade elétrica (V)
∇	- operador nabla (adimensional)
ε	- Porosidade do solo (adimensional)
ρ	- densidade ($2,5\text{g/cm}^3$, pnenometria simples)
A	- Área perpendicular à direção do fluxo/ área do catodo (m^2)
A_{sc}	- area da secção circular (m^2)
$C(0)$	- concentração inicial (gmol.m^{-3})
$C(t)$	- concentração ao longo do tempo (gmol.m^{-3})
c_i	- Concentração molar da espécie química (mol.m^{-3})
E°	- Potencial eletroquímico de redução (V)
F	- Constante de Faraday (96485 C)
i_e	- Potência do campo elétrico (V)
i_{limite}	- valor da voltametria (A/m^2)
K_e	- condutividade eletroosmótica ($\text{m}^2/\text{V.s}$)
km	- coeficiente de transporte de massa (m/s)
l	- distância entre eletrodos (cm)
l	- comprimento do reator (cm)
Me	- Metais (adimensional)
m_s	- massa de solo (g)
n	- número de elétrons (adimensional)
Q	- Vazão (m^3/s)
R	- Constante dos gases ($8,314 \text{ J/K.mol}$)
R	- raio do reator (cm)
T	- Temperatura (K)
t	- tempo estimado para remediar (h)

v	- velocidade de transporte das espécies (m/s)
V_s	- Volume de sólido (m ³)
V_t	- Volume total (m ³)
V_v	- Volume de vazios (m ³)
z_i	- Carga das espécies (adimensional)

RESUMO

Os metais colaboram na contaminação encontrada em locais onde são processados, manipulados e/ou descartados resíduos perigosos provenientes de diversos processos industriais. O impacto ambiental causado pelos metais vem crescendo, principalmente se considerarmos os danos provocados pelo chumbo. A maioria das tecnologias existentes apresentam limitações para condições de solo com baixa permeabilidade hidrodinâmica. Outra grande limitação apresentada pelas tecnologias alternativas existentes é a baixa eficiência para remediação de metais *in situ*. Diante destes problemas, foi realizado um estudo com aplicação de técnicas de remediação eletrocinética para a remoção de chumbo de resíduos sólidos. Foram estudados os perfis de pH, potencial elétrico, concentração e suas variações com o tempo ao longo de um reator eletrocinético em sistema submetido tanto a condições de campo elétrico, ou corrente constantes. Os perfis de pH obtidos indicaram alcalinização na região catódica e acidificação na região anódica. Como consequência, ocorreu um processo de precipitação dos íons metálicos que migraram para esta região catódica, favorecendo a remoção dos íons metálicos por bombeamento.

Estes resultados mostraram que a remediação eletrocinética *in situ* de metais em solos contaminados pode ser um processo eficiente para a extração de contaminantes em solos com baixa permeabilidade e média granulometria. Foram obtidas concentrações de chumbo no solo tratado da ordem de até 30 ppm com a aplicação de um campo constante de 50 V/m.

Palavras-chave: Remediação eletrocinética, Chumbo, Reator eletroquímico.

ABSTRACT

Metals strongly collaborate in contamination found in places where dangerous residues are processed, manipulated and/or disposed. The environmental impact caused by metals is increasing, mainly if we consider the damages caused by lead. The great majority of existing technologies present limitations for soil with low hydrodynamic permeability. Another limitation showed by existent alternative technologies is their low efficiency for in situ remediation of metals. In order to solve these problems, a study was developed using an electrokinetic remediation technique for lead removal from solid residues. Were studied pH, electric potential, and concentration profiles and their variations with time throughout an electrokinetic reactor in a system submitted to conditions of a constant electric field and or constant current. The obtained pH profiles indicated alkalization in the cathodic region and acidification in the anodic one. As consequence, there is precipitation of metallic ions that have migrated to this cathodic region, favoring the removal of metallic ions by pumping. This results showed that in-situ electrokinetic remediation of metals from contaminated soils can be an efficient process for contaminants extraction from soils with low permeability and medium granulometry. It were obtained lead soil concentrations as low as 30 ppm with application of a 50 V/m constant electric field.

Keywords: Electrokinetic remediation, Lead, Electrochemical reactor

CAPÍTULO 1

- INTRODUÇÃO -

1. INTRODUÇÃO

1.1. MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

Desde 1993, as informações da Agência de Proteção Ambiental (EPA) foram consideradas para indicar a necessidade de tecnologias inovadoras como a remediação em substituição aos processos convencionais. Estas tecnologias são em extração de vapor no solo e vários processos de bioremediação. Todas estas tecnologias têm como objetivo o tratamento de compostos orgânicos.

Experiências demonstram o sucesso no desenvolvimento de novas tecnologias no tratamento de compostos orgânicos e mostram que metade das novas tecnologias é para tratamento de solos *in situ*.

Entretanto, poucas alternativas comerciais estão disponíveis para remover metais em solo, especialmente *in situ*. Apesar da técnica *in situ* ter grande potencial para proporcionar redução de custos. A maioria dos processos de tratamento freqüentemente escolhido está relacionado a processos de solidificação/estabilização (encapsulamento dos contaminantes) correspondendo a aproximadamente 30% de todas tecnologias de tratamento do solo.

Observa-se, que o impacto ambiental causado pelos metais no solo vem crescendo, principalmente quando trata-se do chumbo, o primeiro no número de ocorrências apresentado na Figura 1, conforme a EPA (1997). Diante deste problema e da falta de tecnologia adequada, foi feito um estudo sobre os mecanismos de transporte envolvidos na remoção do chumbo em solo através da remediação eletrocinética com aplicação de campo acrescida da injeção de ácido acético na câmara dos eletrodos e o

uso de eletrólito suporte.

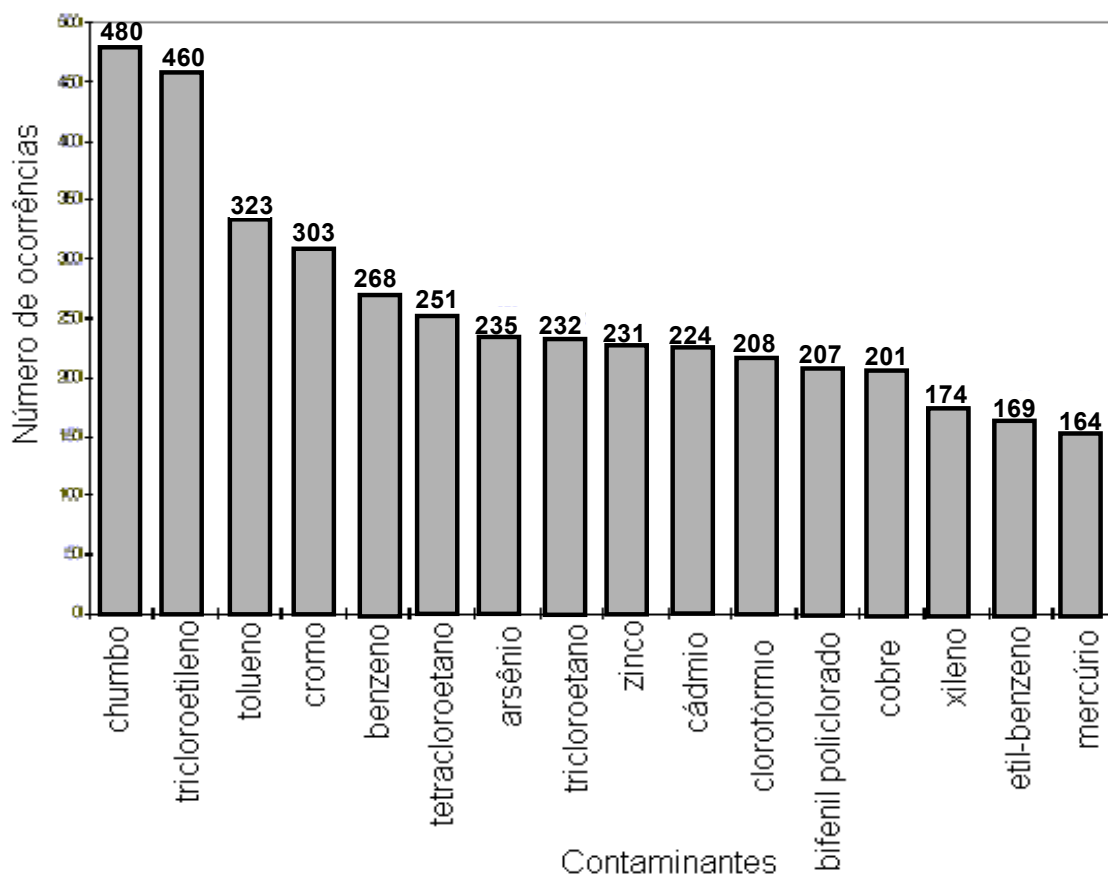


Figura 1 - Contaminantes mais comuns nos solos

(REFERÊNCIA: EPA, 1997)

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

Visto que a produção mundial do chumbo proveniente de operações minerais foi de 3,4 milhões de toneladas/ano e a de sucata 2,3 milhões de toneladas/ano tem-se um potencial de contaminação de cerca de 1,1 milhões de toneladas/ano. O consumo mundial do chumbo situa-se na sexta posição entre os metais ($\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb}$). (Kolijonen *et al.*, 1992). Seu uso em baterias (50 - 70% do consumo total) continua a crescer juntamente com o uso como revestimento em cabos elétricos (3 - 4%), em tubos

e garras, em ligas, como pigmento de tinta (vermelho e branco) e como escudo anti-radiação (Kolijonen *et al.*, 1992).

Apesar dos problemas ambientais associados ao chumbo serem críticos, a nível ambiental, o consumo do metal deve continuar aumentando uma vez que o chumbo utilizado em diversas aplicações como baterias, ainda não pôde ser substituído economicamente por qualquer outro metal (Kolijonen *et al.*, 1992).

Devido a estes diversos fatores de contaminação do solo por chumbo, foi desenvolvido este trabalho visando estudo do comportamento eletrocinético do sistema chumbo/solo e adequação de técnica eletrocinética para remoção deste metal de solos contaminados por resíduos de processo de produção e recuperação de baterias bem como de processos de mineração de chumbo. Para tanto, estão sendo analisados os perfis de potencial, concentração e pH, para uma aplicação de corrente contínua e de potencial constantes, com a distância entre eletrodos e como o tempo em um reator especificamente projetado para este fim.

1.3. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

Portanto, para melhor compreensão do trabalho realizado, nesta dissertação são discutidas as propriedades físicas e químicas do chumbo, fontes geradoras de resíduos, fontes naturais e artificiais, além de aspectos relacionados à sua toxidez.

Esta dissertação fornece uma breve descrição das principais técnicas atualmente disponíveis para tratamento de solos contaminados com metais pesados. São discutidas as principais características das técnicas de fitorremediação, transporte de sólido, solidificação/estabilização e remediação eletrocinética. Em seguida, são apresentados métodos alternativos desenvolvidos com o intuito de associar a técnica eletrocinética com outras técnicas para remediação de solos contaminados. Faz-se ainda uma análise

comparativa de custos, benefícios e desempenho destes métodos.

Posteriormente, encontram-se os fundamentos da técnica de remediação eletrocinética, incluindo os processos envolvidos, os fatores que afetam a tecnologia, a aplicabilidade, as vantagens e as limitações da técnica.

CAPÍTULO 2

- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARACTERÍSTICAS DO CHUMBO

Nesta secção são discutidas as propriedades físicas e químicas do chumbo, fontes geradoras de resíduos, fontes naturais e artificiais, além de aspectos relacionados à sua toxidez.

2.1.1 Propriedades físicas e químicas

Propriedades físicas

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, mole, muito maleável, dúctil, insolúvel nos solventes orgânicos usuais e na água, sendo um fraco condutor de eletricidade. É muito resistente à corrosão, mas torna-se opaco quando exposto ao ar. É um elemento calcófilo (afinidade com o enxofre) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados (Atlas Geoquímico do Paraná, 2001).

Propriedades químicas

Em contato com o ar, o chumbo oxida-se a partir da temperatura normal, recobrando-se com uma película descorada de óxido de chumbo. A oxidação é mais rápida por aquecimento e dependendo da temperatura origina diversos óxidos.

O chumbo é dificilmente atacado pelo ácido clorídrico, mesmo concentrado. O ácido sulfúrico diluído não provoca reação, mas concentrado e quente transforma-o em sulfato de chumbo, libertando anidrido sulfuroso. O ácido nítrico dissolve-o à temperatura

normal, dando origem ao nitrato de chumbo e a vapores nitrosos. O chumbo fundido liga-se com numerosos metais.

Através do diagrama de equilíbrio potencial-pH (Figura 2) para o sistema água-chumbo a 25°C, verifica-se a estabilidade do chumbo. Na faixa de pH entre 0 e 7, as espécies estáveis encontradas são os íons plumbosos solubilizados (Pb^{++}). Para a faixa de pH entre 7 e 12 tem-se o óxido plumboso (PbO), o chumbo (Pb) e o ortoplumbato de chumbo (Pb_3O_4). Já para pH's acima de 12, as espécies estáveis encontradas são o ortoplumbato de chumbo (Pb_3O_4) e o chumbo (Pb).

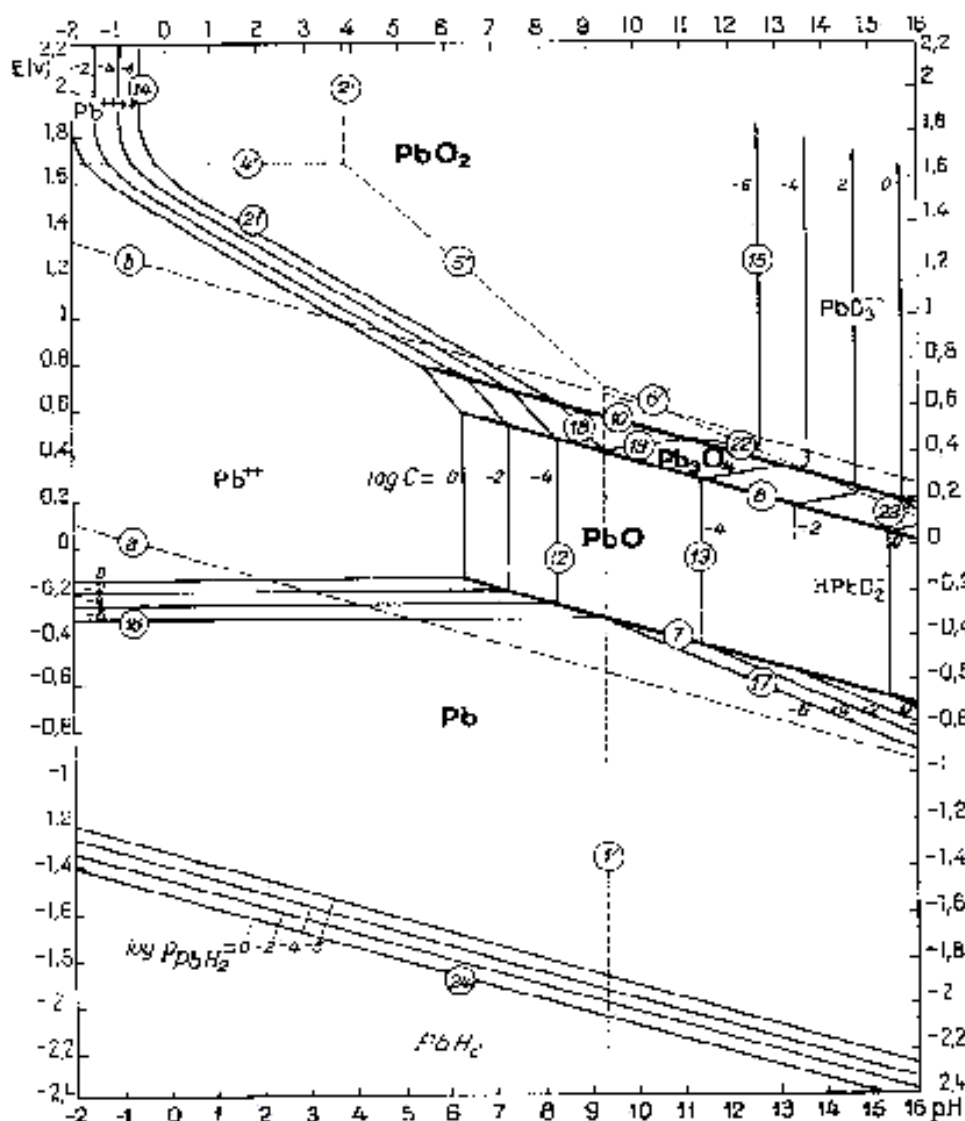


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio do potencial – pH para o sistema água-chumbo à 25°C

(REFERÊNCIA: POURBAIX, 1996)

2.1.2 Fontes de resíduo

O chumbo e os seus compostos minerais intervêm em numerosas operações industriais, gerando resíduos em várias formas e estados:

- recuperação do chumbo velho;
- Metalurgia;
- Rebarbação, polimento de todos os objetos em chumbo ou em liga de chumbo;
- Fundição de caracteres de imprensa em liga de chumbo, elaboração de máquinas de compor, manipulação de caracteres;
- Fabricação e reparação de acumuladores de chumbo;
- Metalização com chumbo por pulverização;
- Preparação e aplicação de pinturas, vernizes, latas, tintas, betumes e aparelhos à base de compostos de chumbo;
- Fabricações e aplicações de esmaltes de chumbo;
- Composição de vidros com chumbo;
- Fabricações de certas matérias plásticas;

2.1.3 Fontes naturais

Em rochas sedimentares, a distribuição do Pb é controlada pela presença de minerais detríticos (tais como feldspatos, micas e sulfetos), argilo-minerais e matéria orgânica. Carbonatos puros (cerca de 5 ppm Pb) e arenitos (cerca de 10 ppm Pb) são caracteristicamente empobrecidas com relação aos folhetos negros (cerca de 23 ppm Pb). As rochas sedimentares com teores mais elevados são os folhetos negros, refletindo a afinidade do Pb pela matéria orgânica.

As principais fases do Pb nos sedimentos de drenagem são os feldspatos potássicos, micas e em menor importância plagioclásios e silicatos ferro-magnesianos. Nas proximidades de mineralizações hidrotermais, podem ocorrer sulfetos de Pb tais com a galena. Sob pH elevado, essas fases podem persistir e se acumular em concentrações significativas, produzindo níveis tão elevados de SO_4 e CO_3 dissolvidos que formam coberturas protetoras de baixa solubilidade nos sedimentos de drenagem. Entretanto, em drenagens ácidas, o PbS é dissolvido e se dispersa em taxas controladas pela disponibilidade de óxidos de Fe e Mn para sorção. Em alguns casos, a co-precipitação e a adsorção do Pb em associação à estes óxidos produzem níveis anômalos de Pb em sedimentos de drenagem, o que pode ser verificado pela correlação com Fe, Mn, Co, Ba e As (BGS, 1991).

2.1.4 Fontes artificiais e uso

O chumbo é mole e altamente dúctil, mas quando ligado a 10% de antimônio, é obtida uma variedade dura, adequada a baterias e revestimentos de cabos. Fios de solda contêm 35% Pb e 65% Sn. Uma liga resistente, dura e de difícil rompimento utilizada na fabricação de moedas é composta de 84% Pb, 4% Sn e 12% Sb. O metal de Wood (50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn e 12,5% Cd) funde com grande facilidade (até com o calor de um fósforo) e é utilizado nos modernos sistemas antifogo. Outras ligas e compostos químicos são utilizados em baterias, vidros e cristais, cerâmicas, borracha e revestimentos (Koljonen *et al.*, 1992).

O chumbo tetraetila (PbEt_4) é ainda hoje utilizado, em alguns países, como antidetonante na gasolina sendo responsável por uma parcela considerável do chumbo encontrado na biosfera (Winter, 1998). Por esse motivo já foi eliminado o seu uso no Brasil e também em alguns países com compromisso ecológico.

2.1.5 Toxidez

O chumbo não é um elemento essencial na nutrição e está presente na natureza em concentrações muito baixas. Os microrganismos do solo são mais sensíveis ao chumbo que as plantas superiores. (Koljonen *et al.*, 1992).

Os animais absorvem chumbo pela ingestão e inalação e ele se acumula nos tecidos ricos em cálcio tais como ossos, fígado e rins. Os animais e os seres humanos, e especialmente os fetos, bebês e crianças ficam assim expostos a riscos para a saúde e seus músculos e fluidos podem conter concentrações consideradas como tóxicas. A acumulação de chumbo nas porções calcificadas do corpo continua até aproximadamente os dezesseis anos. Os maiores efeitos tóxicos do chumbo nos animais, incluem anemia, disfunções neurológicas e renais (Koljonen *et al.*, 1992). Apesar de o chumbo ser tóxico, a maior parte do que é ingerido, passa pelo organismo sem ser absorvido, porém, tem efeito acumulativo, e pode ser carcinogênico e teratogênico (Winter, 1998).

Em seres humanos os teores médios no sangue são de 0,21 mg/dm³, nos ossos 3,6 a 30 ppm, no fígado 3 a 12 ppm, nos músculos 0,23 a 3,3 ppm. A quantidade média de Pb numa pessoa de 70 kg é de 120 mg (principalmente nos ossos) e a ingestão média diária é de 0,06 a 0,5 mg (Atlas Geoquímico do Paraná).

O chumbo e seus compostos minerais podem provocar uma intoxicação conhecida por saturnismo; a sua entrada no organismo pode dar-se por três modos:

- Penetração digestiva de poeiras grossas, devido à sujidade dos dedos, a bebidas ou alimentos contaminados;
- Absorção cutânea que é mínima, mas possível em casos de lesões da pele;
- Penetração respiratória de poeiras muito finas e sobre tudo de vapores.

Uma vez absorvido, o chumbo é habitualmente eliminado pelas vias naturais. Todavia, parte dele pode acumular-se nos órgãos do corpo e nos ossos, explicando-se

assim, os casos patológicos retardados que se manifestam quando o chumbo penetra de novo no ciclo biológico. As manifestações clínicas (de ordem digestiva, nervosa, renal e sanguínea) de saturnismo profissional são, em regra, precedidas de um período mais ou menos longo de impregnação saturnina latente, essencialmente biológica; neste estado habitualmente reversível pode ser determinado através de diversos testes, dos quais, alguns deles pelo menos, devem efetuar-se de modo sistemático.

Por outro lado, certos compostos de chumbo, como o clorato e o bicromato podem dar lugar a explosões sob a ação do calor, de um choque ou provocadas por contato com produtos redutores.

2.1.6. Características gerais

- O chumbo que vai para o solo e lençol freático está geralmente na forma chumbo elementar, óxidos de chumbo e hidróxidos, e complexos metal-chumbo.
- Na maioria dos casos, o chumbo ocorre com uma oxidação no estado 0 ou +II. Pb(II) é o tipo mais comum e reativo do chumbo e forma óxidos mononuclear e polinuclear e hidróxidos.
- Na maioria das condições, Pb^{2+} é a forma mais estável dos íons chumbo (Smith *et al.*, 1995).
- Compostos de baixa solubilidade são formados por complexação com os seguintes inorgânicos (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) e orgânicos (EDTA, amino ácidos) (Bodek *et al.*, 1998).
- A maioria do chumbo que vai para o meio ambiente é retido no solo (Evans, 1989). A principal influência do processo, é o fato do chumbo no solo incluir adsorção, troca iônica e precipitação. Estes processos limitam-se à quantia de chumbo que pode ser transportada para o lençol freático (Smith *et al.*, 1995).
- A quantidade de chumbo dissolvido no lençol freático depende do pH e

concentrações de sais dissolvidos e os tipos de minerais presentes na superfície do solo. No lençol freático, uma significativa fração de chumbo não é dissolvida e ocorre como precipitado (PbCO_3 , Pb_2O , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbSO_4), ou superfícies revestidas com minerais.

2.2. TÉCNICAS PARA TRATAMENTO DE SOLOS *IN SITU*

Em geral as remediações *in situ* são freqüentemente capazes de proporcionar economias no custo, quando comparados com métodos de tratamento tradicionais.

A contaminação de metais é um problema comum em locais que possuem resíduos perigosos, os quais podem ser tratados, a princípio, por quatro tecnologias:

- Fitoremediação;
- Transporte no solo;
- Solidificação/estabilização;
- Remediação eletrocinética.

Para uma comparação destas quatro tecnologias definem-se fatores como: o estado da arte, a ordem dos metais tratados, o maior fator limitante, e considerações específicas do local. O estado da arte refere-se à fase de desenvolvimento da tecnologia. A ordem dos metais tratados está relacionada à quantidade de metais tratados pela tecnologia. O fator limitante refere-se a questões gerais que podem interferir no uso da tecnologia, tais como: tempo para remover o metal do solo e estado da arte. As considerações específicas do local referem-se às características de solo e de profundidade dos contaminantes que podem influenciar na eficiência da tecnologia aplicada. A Tabela 1 possibilita uma análise geral dos fatores para cada uma das quatro tecnologias citadas. A Tabela 1 indica, eletrocinética, transporte de sólido, e solidificação/estabilização que são estágios mais avançados no desenvolvimento do que a fitoremediação. O transporte no solo, geralmente limita a quantidade de metais a serem

removidos. O transporte no solo exige consideração do risco do potencial da contaminação aquífera pelo transporte residual de solução no local. A permeabilidade do solo e as características do fluxo subaquático são considerações específicas do local, afetando a aplicabilidade do transporte no solo. A eletrocinética é mais aplicada nos locais em que o solo é homogêneo e o nível de mistura é relativamente alto. A fitoremediação exige tratamento mais longo que outros tratamentos tecnológicos e pode potencialmente ser aplicada nos locais em que a contaminação é superficial e a concentração dos contaminantes é relativamente baixa. A solidificação/ estabilização é limitada pela falta de dados em relação a integridade a longo prazo do material tratado. A tecnologia é mais efetiva nos locais onde não existem fragmentos. (EPA, 1997).

Tabela 1 – Análise das tecnologias para remediação em solos contaminados com metais

Fatores de Avaliação	Eletrocinética	Fitoremediação	Transporte no Solo	Solidificação Estabilização
Estado	Aplicações de escala completa na Europa	Escala piloto Atualmente sendo testada no campo em Trenton, NJ; Butte, MTT; INEL em Fernald, OH; e Chernobyl, Ukraine	Comercial Selecionado em diversos locais	Comercial
Ordem dos Metais Tratados	Amplo	Amplo	Limitado	Amplo
Maior Fator Limitante	Estado da arte	Estado da arte Maior tempo exigido para o tratamento Resultados reconhecidos e crescimentos ajustados	Contaminação do aquífero através do transporte da solução residual	Preocupação com a integridade do material a longo prazo.
Considerações específicas no Local	Homogeneidade no solo Nível de mistura no solo	Profundidade de contaminação Concentração da contaminação	Permeabilidade do solo Fluxo aquático e profundidade	Fragmentos Profundidade de contaminação

Fonte: EPA, 1997.

2.2.1 Fitorremediação

A tecnologia de fitorremediação encontra-se num estágio de comercialização para tratamento de solos contaminados com metais sendo que em um futuro próximo, poderá proporcionar uma opção de baixo custo sob circunstâncias específicas. Esta tecnologia tende a se adaptar melhor para remediação de locais com contaminação dispersa, baixas concentrações de contaminantes e também estes devem estar localizados na superfície dos solos (CUNNINGHAM, 1993 *in* EPA, 1997).

Existem dois processos básicos de fitorremediação de metais: fitoextração e fitoestabilização. A fitoextração ocorre no transporte de contaminantes do solo para um tecido vegetal sobre o solo e sua destruição posterior. Embora a alta taxa de acúmulo de metais em árvores, arbustos, ervas, gramas e sementes apresentarem certo potencial, as sementes parecem ser o elemento mais promissor uma vez que sua biomassa apresenta maior produção. Níquel e zinco parecem ser mais facilmente absorvidos embora testes preliminares com cobre e cádmio sejam estimulados. O chumbo não tem tido resultado positivo em plantas testadas até agora. Entretanto, há pesquisas indicando que a utilização de solos modificados facilitariam a incorporação do chumbo em plantas.

A fitoestabilização tem como objetivo a redução de risco pela estabilização dos contaminantes próximos à superfície. Este resultado é alcançado pela secreção de compostos das plantas que afetam o pH do solo formando compostos metálicos com solubilidade reduzida. Além disso, as plantas ajudam a controlar a erosão na superfície e reduzir a lixiviação através do aumento evapotranspiração. Estudos laboratoriais indicam, que a aplicação desta técnica para o chumbo é de pouca eficiência (RASKIN, 1994 *in* EPA, 1997)

A Tabela 2 mostra vantagens e desvantagens de cada um dos tipos de fitorremediação, tanto para o processo de fitoextração como fitoestabilização.

Tabela 2 – Tipos de Tecnologia de Fitorremediação: Vantagens e Desvantagens

TIPOS DE FITOREMEDIÇÃO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Fitoextração pelas árvores	Alta produção de biomassa	Eficiente para migração <i>off-site</i> e deixa transportar metais para a superfície. Metais estão concentrados na biomassa da planta
Fitoextração pela grama	Alta acumulação	Baixa produção de biomassa e lenta taxa de crescimento. Metais estão concentrados na biomassa da planta
Fitoextração pela safra	Alta biomassa e aumento da taxa de crescimento	Alta ameaça na cadeia alimentar através da ingestão por herbívoros. Metais estão concentrados na biomassa da planta
Fitoestabilização	Não precisa da disposição da biomassa contaminada	Permanecendo a responsabilidade na questão, incluindo a manutenção por um período indefinido de tempo (refreamento em vez de remoção)

FONTE: (SALT, 1995 *in* EPA, 1997)

A Tabela 3 lista exemplos selecionados de plantas identificadas como hiperacumuladoras de metais e seus países nativos (BAKER, 1989).

Uma tonelada da biomassa da planta para ser produzida, custa entre vários mil a alguns milhões de dólares, a qual deve ser capaz de tratar grandes volumes de solo contaminado.

Tabela 3 – Exemplos de hiperacumuladores de metais

Metal	Espécies de planta	Porcentagem de metal em peso seco de folhas	Localização Nativa
Zn	<i>Thlaspi calaminare</i>	<3	Alemanha
	<i>Viola species</i>	1	Europa
Cu	<i>Aeolanthus biformifolius</i>	1	Zaire
Ni	<i>Phyllanthus serpentins</i>	3,8	Nova Caledônia
	<i>Alyssum bertoloni</i> e 50 outras espécies de alisso	>3	Sul da Europa e Turquia
	<i>Sebertia acuminata</i>	25 (em látex)	Nova Caledônia
	<i>Stackhosis tryonii</i>	4,1	Austrália
Pb	<i>Brassuca juncea</i>	<3,5	India
Co	<i>Haumaniastrum robertii</i>	1	Zaire

FONTE: (BAKER, 1989 *in* EPA, 1997)

2.2.2 Transporte no solo

A tecnologia de transporte no solo envolve a extração de contaminantes do solo usando água e outras soluções aquosas adequadas. Embora aditivos como ácidos e complexantes terem tido algum uso comercial em projetos de grande escala na limpeza de solos *ex situ*, não tem sido demonstrada sua praticidade para caso de aplicação *in situ*. O transporte no solo para posterior tratamento seria mais efetivo na remoção de espécies solúveis tais como cromo hexavalente. Contaminantes lixiviados podem ser removidos do lençol freático por bombeamento e posterior tratamento (DoD, 1994 *in* EPA, 1997). A Tabela 4 apresenta um resumo da tecnologia de transporte no solo.

Tabela 4 – Resumo da Tecnologia de Transporte no Solo

Características Gerais	
<ul style="list-style-type: none"> • Melhor empregado em solos com alta permeabilidade. • Diferentes sistemas de transferência capazes de introduzir soluções de transporte. • O custo primário é influenciado pela necessidade de potencial para o refreamento, a profundidade de contaminação e o tempo exigido para operação. <p>Risco de contaminação associado ao aquífero com solução transporte não recuperada que contem contaminantes solubilizados, melhor empregado em locais com aquíferos que tem baixos campos específicos.</p>	
Transporte de água	Transporte de reagente
Descrição: Uso de água para solubilizar os contaminantes antes da extração.	Descrição: Uso de reagentes químicos para solubilizar os contaminantes para extração.
Estado da arte: Comercial.	Estado da arte: Pesquisa limitada.
Aplicabilidade: Cromo (VI), potencialmente aplicado para outros metais solúveis em água.	Aplicabilidade: Escala de bancada: chumbo e urânio.
Comentários: Aplicável somente para metais solúveis em água, frequentemente enfoca o transporte de água em orgânicos. O transporte <i>in situ</i> não tem sido prático, em solos contaminados com metais e orgânicos.	<p>Comentários:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Alguns testes em pequena-escala tem sido conduzido com reagente básico para remoção de metais de solos; os resultados destes testes não tem tomado direção para testes futuros em grandes escalas. • Ajuste do pH e substâncias químicas também estão sendo estudadas para aplicabilidade em metais. • Surfactantes são os alvos para remoção de contaminantes orgânicos.
FONTE: (DoD, 1994 <i>in</i> EPA, 1997)	

A Figura 3 apresenta um esquema de sistemas diferentes de transporte no solo.

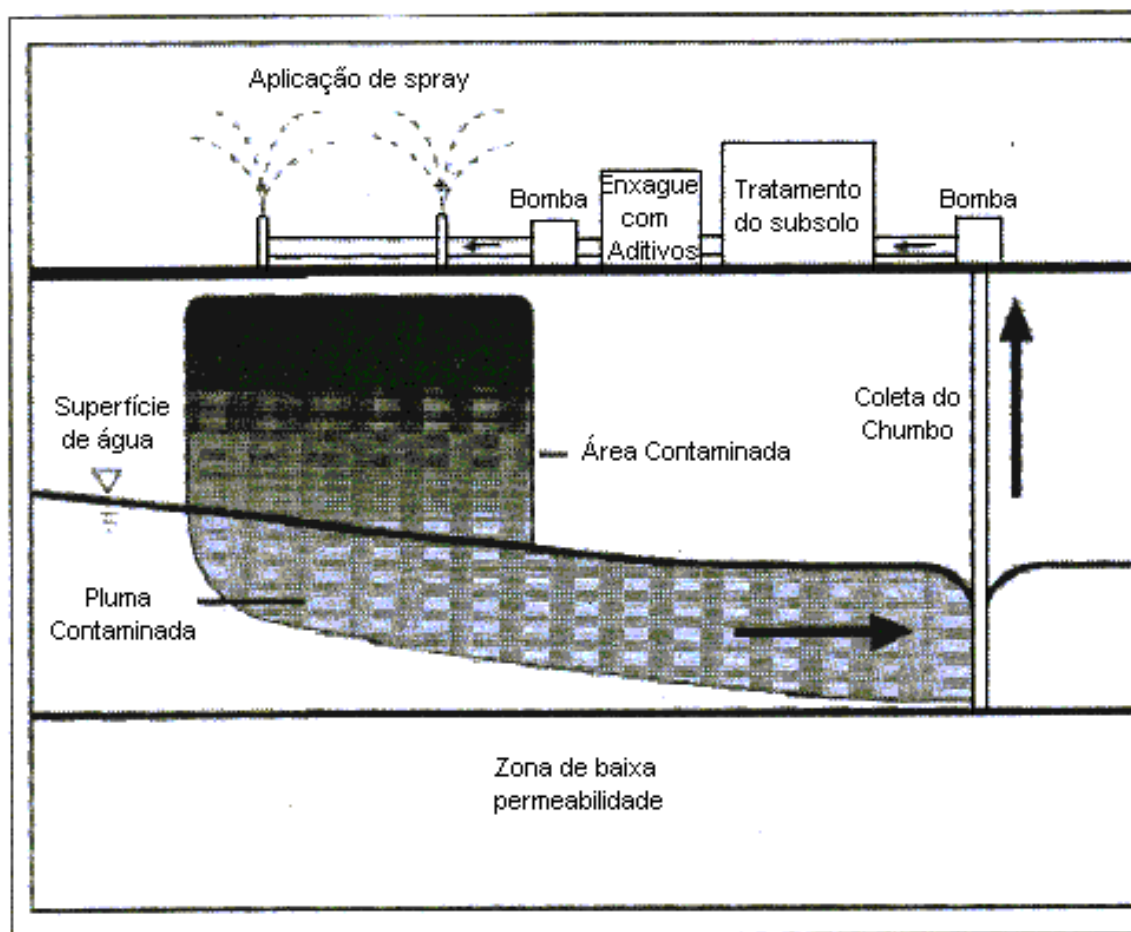


Figura 3 – Sistema típico de transporte no solo

REFERÊNCIA: American Academy of Environmental Engineers, 1993 in EPA, 1997.

Remoção do Chumbo: Tem sido testado, em pequena escala, agentes de transporte orgânico e inorgânico para remover o chumbo. Em um experimento de escala de bancada, colunas de solo contaminado (argila arenosa grossa, baixo conteúdo orgânico e condutividade hidráulica favorável, ou seja, ocorre o movimento da molécula de água) foram lavadas separadamente com soluções de 0,1 M de HCl, 0,01 M de EDTA (etileno diamina tetra acético) e 1,0 M de CaCl_2 . Cada coluna de solo foi acondicionada sob condições saturadas para manter o nível de água acima de cada camada de solo durante o procedimento de acondicionamento. Quantidades significantes de chumbo foram removidas do solo quando HCl e EDTA foram usados como soluções de transporte. O mecanismo de remoção do chumbo mostrou que a dessorção se deu pela

queda no pH, dissolução do $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ou outros precipitados do chumbo, e substituição do cátion do solo pelo H^+ do HCl , NH_2^+ do EDTA , e Ca^{++} do CaCl_2 (Moore, 1993 *in* EPA, 1997).

Este trabalho não é, entretanto, prático para ampla escala, devido ao alto custo de reagentes (Moore, 1993 *in* EPA, 1997).

2.2.3 Solidificação/Estabilização

O processo de solidificação/estabilização ou também chamada de imobilização modifica as características físicas e químicas do resíduo na disposição para imobilizar contaminantes. Metais são comumente remediados pela solidificação *ex situ* por encapsulamento e algumas vezes por complexação. Esta tecnologia tem sido adaptada para aplicações localizadas através do uso de processos que proporcionam distribuição e mistura de reagentes. O tratamento *in situ* terá provavelmente uma vantagem no custo sobre a aplicação *ex situ* para grandes volumes e profundidades maiores. Entretanto, esta tecnologia tem sido pouco selecionada devido ao interesse em soluções mais duradouras e de maior segurança.

Uma segunda técnica de solidificação envolve a vitrificação através da passagem de uma corrente elétrica entre eletrodos. Este processo resulta na retenção de sólidos e incorporação de metais no produto vitrificado. Esta tecnologia está sendo comercialmente avaliada tendo apresentado resultados bastante promissores. A vitrificação tem sido utilizada para a captura do mercúrio e de outros metais voláteis tais como chumbo e arsênio (EPA, 1994 *in* EPA, 1997).

A Tabela 5 apresenta um resumo da tecnologia solidificação/estabilização.

Tabela 5 – Resumo da tecnologia de solidificação/estabilização

Características Gerais	
Disponível comercialmente	
O custo é influenciado pela profundidade do contaminante, o grau de homogeneidade do solo, a presença de fragmentos e a presença de umidade.	
Reagente baseado na estabilização <i>In Situ</i>	Vitrificação
Descrição: Adição de reagentes com ou sem aditivos para fisicamente ou quimicamente converter contaminantes em forma menos móvel.	Descrição: Uso de energia para dissolver o solo e fisicamente e quimicamente encapsular contaminantes com menos mobilidade e forma mais estável.
Estado da arte: Comercial	Estado da arte: Comercial; uma empresa está licenciada.
Aplicabilidade: Ampla aplicabilidade para a maioria dos metais, deve ser testado caso a caso para o arsênio e o mercúrio. Cromo hexavalente requer aditivos que garantam sua conversão para o estado trivalente durante a mistura	Aplicabilidade: Ampla aplicabilidade para a maioria dos metais. Escala em andamento: arsênio, chumbo e cromo. Potencial: cádmio, cobre, zinco, metais radioativos.
Comentários: O desempenho depende da eficiência da mistura. Solos tendo alto conteúdo de argila ou significantes fragmentos podem ter dificuldades para mistura. Vários tamanhos de escavadores e configurações de misturadores podem ser usados, e vários reagentes estão disponíveis. Aplicações <i>in situ</i> são menos comum que aplicações <i>ex situ</i> , pois é mais difícil para verificar se o misturador é suficiente.	Comentários: Pode ser necessário tratar, remover, ou filtrar mercúrio ou outros metais voláteis. Alto teor de umidade aumentará os custos. Fragmentos ou altas concentrações de contaminantes podem diminuir o desempenho.
FONTE: (EPA, 1994 <i>in</i> EPA, 1997).	

2.2.4 Eletrocinética

A remediação eletrocinética conta com a aplicação de corrente direta de baixa intensidade ou com a aplicação de potencial entre eletrodos localizados no solo. Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas, partículas ou íons. Várias empresas estão desenvolvendo tecnologias para a remoção intensificada de metais para transportar contaminantes para os eletrodos onde eles são removidos e subsequentemente tratados na parte superior do solo. A variação da técnica envolve tratamento sem remoção para transportar contaminantes através de zonas de tratamento

especialmente projetadas que são criadas entre eletrodos. Este processo está passando por testes de campo recentes e está inicialmente sendo considerado para tratar compostos voláteis clorados com baixa permeabilidade em argila. A eletrocinética também pode ser usada para retardar ou prevenir migração de contaminantes através de uma configuração de catodo ou anodo que retenha os contaminantes no centro da área do solo contaminado. A prática tem sido chamada “defesas eletrocinéticas”.

As experiências que utilizam a tecnologia eletrocinética limitam-se a escalas piloto e de bancada, com exceção do processo de remoção de metais que tem sido comercialmente operado por uma única empresa na Europa e recentemente licenciado nos Estados Unidos. Esta empresa possui um banco de dados para este processo, os quais esclarecem os passos a seguir para obter remoções maiores que 90 por cento para alguns contaminantes (PAMUKCU, 1992 *in* EPA, 1997).

2.2.5 Variantes de processo de remediação eletrocinética

Existem cinco variantes de processo de remediação eletrocinética com o objetivo de diminuir a contaminação no local. Esta seção descreve os processos, os quais estão em desenvolvimento para serem aplicados *in situ*. Os processos são: *Electrokinetics, Inc.*; *Geokinetics International, Inc.*; *Isotron Corporation*; *Battelle Memorial Institute* e *Consortium Process*.

2.2.5.1 Electrokinetics, Inc.

A *Electrokinetics, Inc.* opera sob uma licença de acordo com a Universidade do Estado de Louisiana (ACAR, 1992 *in* EPA, 1997).

A *Electrokinetics, Inc.* realiza a extração e remoção dos metais nos eletrodos ou em um único tratamento por eletrodeposição, evaporação/condensação, precipitação, ou

troca iônica. O teste foi realizado em escala piloto e obteve apoio do EPA através do programa *Superfund Innovative Technology Evaluation* (SITE) (ACAR e ALSHAWABKEH, 1996).

A *Electro-Klean* é um processo disponível através da *Electrokinetics, Incorporated of Baton Rouge*, em Louisiana. O processo remove ou captura metais pesados, radionulídeos e contaminantes orgânicos voláteis em areias saturadas e insaturadas, lodos, argilas de grãos-finos e sedimentos. Isto pode ser aplicado *in situ* ou *ex situ*. Os eletrodos são posicionados um em cada extremidade no solo contaminado e uma corrente direta é aplicada. Para acelerar o processo eletroquímico pode ser adicionado ácido nos eletrodos. Os contaminantes são retidos nos eletrodos ou em outro pós-tratamento (Electrokinetics, Inc. *in* GWRTAC, 1997).

A eficiência do tratamento de remediação de resíduos depende da concentração de íons e de manter constante a acidez do solo. A técnica proporciona 85 a 95% de eficiência para remover fenol com concentrações de 500 ppm. Além disso, a eficiência de remoção para chumbo, cromo, cádmio e urano foram em níveis de até 2.000 ppm, alcançando uma eficiência entre 75 a 95%.

A Universidade do Estado de Louisiana (LSU) – *Eletrocinéticas, Inc.* tem feito testes em escala-bancada em radionucleotídeos e em compostos orgânicos. Os testes foram realizados o para o chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, zinco, ferro e magnésio.

Pesquisas já foram feitas para a remoção dos compostos orgânicos polares como: fenol e ácido acético e para os compostos orgânicos não polares tais como benzeno, tolueno, etil-bezeno e xileno (BTEX-hidrocarbonetos presentes no petróleo).

Um grupo de pesquisadores de Louisiana, conforme citado acima, estudou a remoção de 2.000 mg/kg de chumbo agregado à caolinita, obtendo uma eficiência de remoção de 90 a 95%. Este estudo foi finalizado em maio de 1993. Os eletrodos foram colocados separados entre si por uma polegada para duas toneladas de amostra caolinita. Este tratamento durou quatro meses, com um custo de energia total de

aproximadamente 15 dólares por tonelada (Innovative in situ/cleanup processes, 1992 *in* EPA, 1997).

Em 1996, com o apoio do DoD (*Small Business Innovative Research Program*), a *Eletrokinetics, Inc.* realizou um estudo demonstrativo para a extração do chumbo de um córrego nos Estados Unidos. Os solos estavam contaminados com níveis altos de chumbo (4.500 mg/kg), portanto foram realizados estudos em escala-piloto e a concentração de chumbo diminuiu para menos que 300 ppm em 30 semanas de processo. Foi usado um sistema de eletrodo CADEX que promove o transporte das espécies para o compartimento do cátodo, onde elas são precipitadas e/ou eletrodepositadas. A *Eletrocinéticas, Inc.* usa no eletrodo um material especial, com um custo acessível e que não corroe. Foi feito um estudo nos solos contaminados com arsênio sob a orientação e apoio do Instituto de Pesquisa de Energia Elétrica e companhias de energia no sul dos Estados Unidos (ACAR, 1996 *in* EPA, 1997)

A *Eletrocinéticas, Inc.* permitiu o apoio da *Small Business Innovative Research* (SBIR) Fase I em colaboração com o Laboratório Nacional de Argônio para iniciar um projeto de avaliação dos processos de transportes eletrocinéticos. Este projeto visava suprir, aumentar e projetar sistemas de bioremediação em solos contaminados, os quais são caracterizados por apresentarem zonas com condutividades hidráulicas e elétricas diferentes (Environmental Technology Network, 1995 *in* EPA, 1997).

O processo instalado pela *Eletrokinetics, Inc.* engloba custos de energia, condição (espaçamento entre eletrodos) e os fixos (mão de obra), associados com instalação do sistema. O consumo de energia está relacionado diretamente com a condutividade do solo através dos eletrodos. A condutividade elétrica do solo pode variar de 30 micro ohms por centímetro ($\mu\text{ohms/cm}$) para mais de 3.000 $\mu\text{ohms/cm}$ (os valores mais altos são aplicados em solo saturado e argilas de alta-plasticidade). O valor de condutividade média está próximo de 500 $\mu\text{ohms/cm}$. O gradiente de voltagem, geralmente está próximo de 1 volt por centímetro (V/cm), com o objetivo de prevenir o

aumento de temperatura e por outras razões práticas (Acar, 1995 *in* EPA, 1997). Portanto, tem-se um custo excessivo para remediar solos de alta plasticidade, os quais exigem condutividade elétrica alta. Entretanto, a maioria dos depósitos com condutividade de 500 $\mu\text{ohms/cm}$ gera um consumo de energia diário de aproximadamente 12 quilowatts por hora (kWh)/metro cúbico(m^3) por dia ou aproximadamente U\$0,40/ m^3 por dia, (sendo U\$0,03/kWh) e U\$12/ m^3 por mês. O tempo do processo depende do espaçamento entre eletrodos. Por exemplo, se for usado um espaçamento entre eletrodos de 4 m, provavelmente a remediação no local levará vários meses.

Foram realizados estudos (em escala-piloto) usando solos “reais”. Os resultados indicam que o gasto de energia na extração de metais do solo pode ser de 500 kWh/ m^3 ou mais, dependendo do espaçamento entre eletrodos de 1,0 a 1,5 m (ACAR, 1996). O gasto de energia foi estimado em aproximadamente U\$15/ m^3 (sendo U\$0,03/kWh). Esta técnica mantém-se competitiva, caso não exista outra tecnologia eficiente e disponível para remediar grãos-finos e depósitos com a superfície contaminada por metais.

2.2.5.2 Geokinetics International, Inc.

Em 18 de julho de 1995, a *Geokinetics International, Inc.* (GII) obteve uma patente para o processo da eletroremoção. Este trabalho usa eletrodo, controla o pH e os níveis eletrolíticos no eletrólito. A patente inclui o uso de aditivos com a finalidade de dissolver tipos diferentes de contaminantes (U.S. Patent, 1995 *in* EPA, 1997).

A GII desenvolveu uma alternativa, a qual relaciona o contaminante, a remediação e a estabilidade do material dos eletrodos. Os experimentos laboratoriais mostraram a importância de um material eletrocinético em:

- Capturar eletricamente os contaminantes carregados, enquanto a solução passa através do material;

- Verificar a influência do pH e do potencial redox no subaquático;
- Introduzir os microorganismos e nutrientes através dos sistemas de eletrodo ou injeção
- Aumentar a temperatura do solo, no interior da área do material, para acelerar o processo de biodegradação
- Diminuir e prevenir a migração

Os materiais eletrocinéticos podem ser instalados horizontalmente e verticalmente e em qualquer profundidade, como mostra a Figura 4 (GII *in* EPA, 1997).

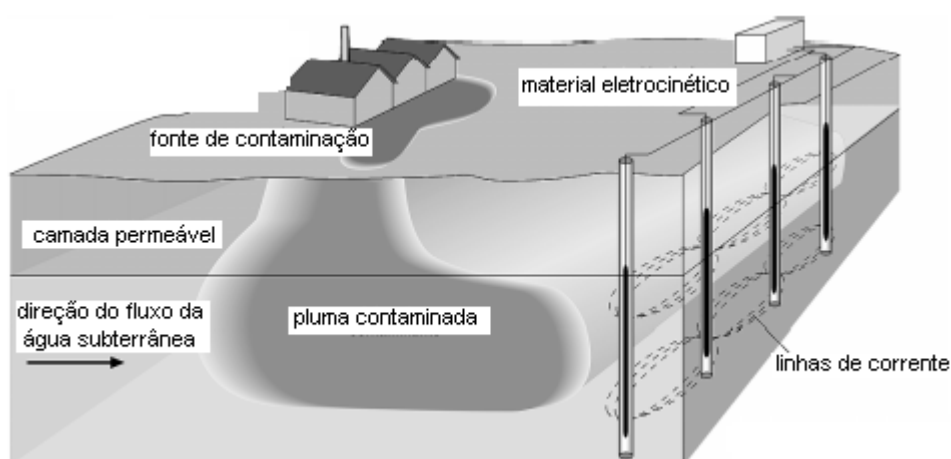


Figura 4 - Esquema da pluma contaminada e estacionada por um material eletrocinético
(GII *in* EPA, 1997)

Outra alternativa desenvolvida pela GII foi o eletroaquecimento, o qual usa o calor gerado pela eletrocinética combinado com métodos de extração, a fim de remover compostos voláteis e semivoláteis. O eletroaquecimento e a extração podem ser usados para remover por exemplo os solventes clorados, os quais são encontrados em aquíferos. As experiências realizadas em campo (usando corrente elétrica) mostraram que o solo e o subaquático foram aquecidos uniformemente quando posicionados entre os eletrodos. Esta técnica combinada com o vácuo ou com a extração subaquática pode remover o contaminante efetivamente (GII *in* EPA, 1997).

A GII desenvolveu um material cerâmico com condutividade elétrica, o qual tem alta resistência à corrosão. Ele tem uma vida útil no solo de aproximadamente 45 anos e é auto-limpante. O processo incorpora a tecnologia eletrocinética, que normalmente necessita de 24 a 48 horas para uma remediação completa. A GII possui uma unidade móvel (BEK) que trata o solo *ex situ*. A GII também desenvolveu uma tecnologia de tratamento em solução (EIX), a qual permite a remoção dos contaminantes nas soluções do ânodo e do cátodo, de forma muito mais rápida do que o procedimento convencional (Environmental Technology Network, 1995)

Esta *Electrochemical Ion Exchange* (EIX) apresenta uma série de eletrodos, os quais estão localizados nos interstícios com eletrólitos circulando. Os contaminantes são capturados por estes eletrólitos e bombeados para a superfície. Em seguida, a solução recuperada é passada na EIX, a qual recupera os contaminantes e permite o reuso de alguns destes.

A remediação pode tornar-se difícil e cara, quando os efluentes contêm níveis baixos de contaminantes. A EIX pode isolar e recuperar os metais pesados, halóides, e certas espécies orgânicas, além de trabalhar com concentrações iniciais entre 10 a 500 ppm podendo ser reduzidas a menos que 1 ppm. Os custos para a descontaminação estão entre U\$200 a U\$325/m³ por ano.

2.2.5.3 Isotron Corporation

Através do auxílio prestado pelo DOE (Office of Technology Development), a *Isotron Corporation* faz extração eletrocinética em escala piloto. Os testes laboratoriais foram finalizados em 1994 e mostraram que o processo Isotron pode efetuar o movimento e a captura do urânio presente no solo (EPA, 1995)

A *Isotron Corporation* também está envolvida com a empresa *Westinghouse Savannah River* (em relação à remediação eletrocinética). O tratamento (fornecido pelo

DOE) está sendo aplicado na bacia antiga do TNX no Rio Savana, situado ao sul da Califórnia. A *Isotron* está usando o processo Electrosorb (em Louisiana), ou seja, o processo é composto de um eletrodo cilíndrico que controla as condições ácidas *in situ*. Este eletrodo cilíndrico é coberto com um material polimérico Isolock, onde ocorre uma troca de íon na matriz do polímero para capturar íons metálicos. O polímero é impregnado com substâncias químicas, as quais regulam o pH. Os eletrodos são posicionados nos orifícios do solo com a aplicação de uma corrente direta. Os íons presentes no solo migram para o eletrodo, onde são capturados na matriz do polímero sob a influência da corrente. Este polímero pode conter resinas de substituição de íon, que possam capturar e segurar os íons antes deles alcançarem o eletrodo. O eletrodo e o equipamento exigido para esta operação estão comercialmente disponíveis (Department of Energy, 1995 e ISOTRON, 1996 in GWRTAC, 1997). Este processo está sendo testado para a remoção do chumbo e cromo (EPA, 1995).

2.2.5.4. Battelle Memorial Institute

Outro método que usa a tecnologia eletrocinética é a descontaminação do solo eletroacústica. Esta tecnologia combina a eletrocinética com a vibração sônica. As propriedades do contaminante líquido no solo podem ser alteradas, de modo que aumente o nível de remoção do contaminante, através da aplicação da energia vibratória mecânica na forma de energia sônica ou ultrasônica. Os pesquisadores do *Battelle Memorial Institute* (na Colômbia) desenvolveram o processo de tratamento *in situ*, onde é usado forças elétricas e acústicas para remover os contaminantes flutuantes e metais da superfície da área contaminada. A demonstração desta tecnologia foi finalizada em março de 1989. A Figura 5 ilustra o processo. Os resultados indicam que a tecnologia eletroacústica é tecnicamente viável para a remoção de espécies inorgânicas dos solos com argila (e parcialmente efetiva para a remoção de hidrocarbonetos) (EPA, 1995).

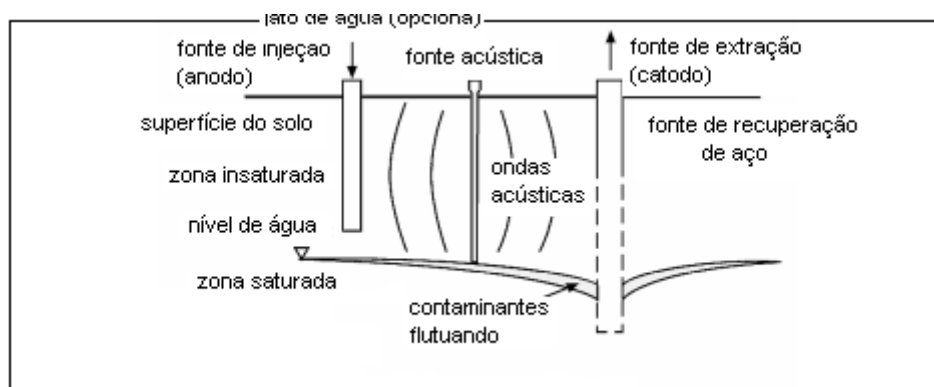


Figura 5 - Processo eletroacústico de descontaminação do solo

(Innovative in situ cleanup process, 1992 *in* EPA, 1997)

2.2.5.5. Consortium Process

A Companhia Monsanto criou o nome Lasagna para identificar seus produtos e serviços, os quais são baseados no processo de remediação *in situ*. A tecnologia utiliza a eletroosmose combinada aos locais de tratamento. Os eletrodos são instalados nos solos contaminados para formar um processo de remediação *in situ*, como mostra a Figura 6. A *Consortium* consiste da *Monsanto*, *E. I. du Pont de Nemours e Company (DuPont)*, e *General Electric (GE)*, com participação do EPA e do DOE, como mostra a Figura 7.

A Figura 7 mostra as funções gerais dos membros de parceria:

- *DuPont*: biodegradação anaeróbica e instalação da zona vertical;
- *GE*: tratamento eletrocinético e físico-químico,
- *Monsanto*: Lasagna, eletroosmose, biodegradação,
- *DOE*: Seleção no local e apoio suporte;e,
- *EPA*: hidrorompimento, biodegradação.

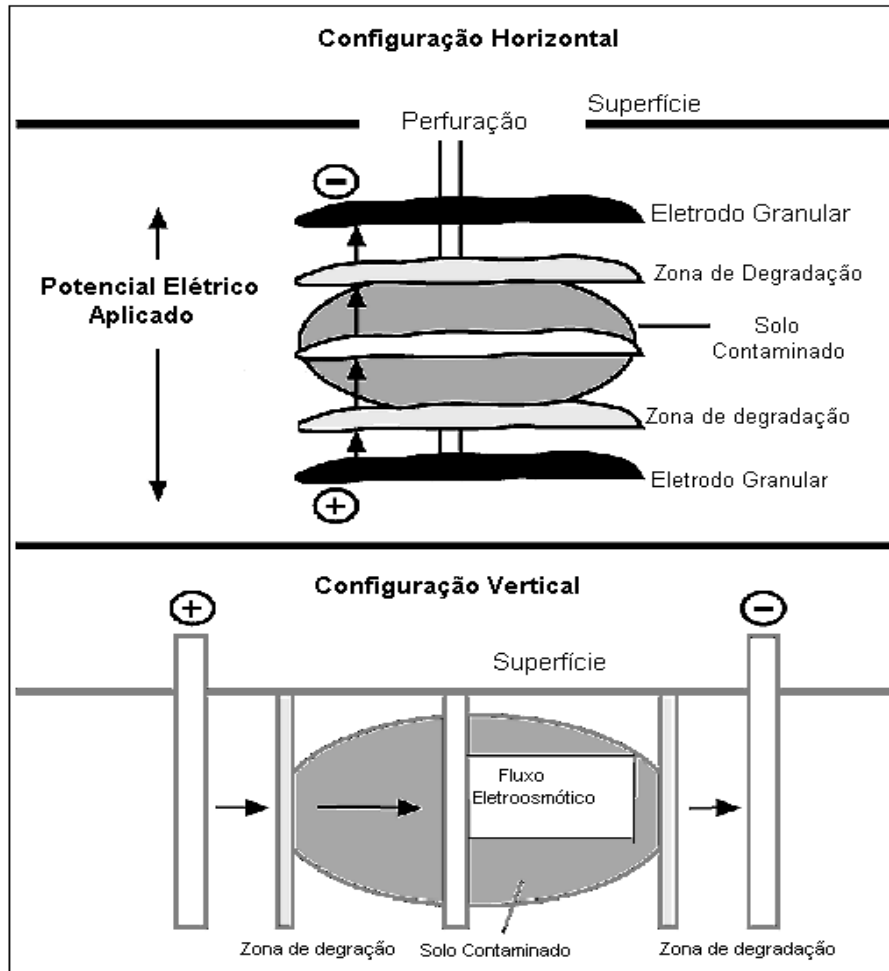


Figura 6 – Diagrama esquemático do processo de Lasagna™
(U.S. Department of Energy, 1995)

As atividades da *Consortium Process* estão sendo facilitadas pelo *Clean Sites, Inc.*, sob um acordo cooperativo com o *Technology Innovation Office* (TIO) do EPA (EPA, 1995).

O processo de descontaminação *in situ* ocorre da seguinte maneira:

- Criam-se zonas de alta permeabilidade próximas à região do solo contaminado e nas zonas de degradação-sorção pode ser introduzido substâncias apropriadas (solventes, agentes catalizadores, micróbios, oxidantes, e outros).
- Utiliza-se a eletrosmose, ou seja um líquido que vai sendo bombeado até lavar os contaminantes presentes no solo (somente nas zonas de tratamento de degradação).

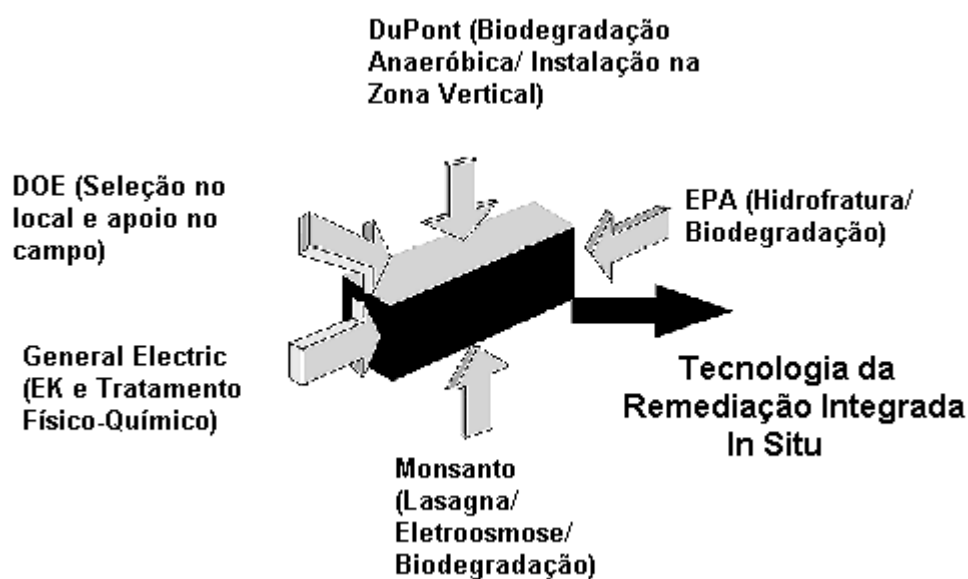


Figura 7 – Remediação integrada no local: Consórcium

(U.S. Department of Energy, 1995)

Os testes iniciais do *consortium process* em campo foram feitos pelo equipamento de difusão gasosa do DOE em *Paducah, Kentucky*. O experimento testou a combinação da eletrosmose e da sorção para tratamentos *in situ*. Em novembro de 1994, a CDM instalou um equipamento para demonstração em campo (EPA, 1995). Em 1994 e 1995 ocorreu o desenvolvimento do processo de degradação e sua integração ao tratamento global. E, em 1996 os experimentos em campo foram finalizados (Department of Energy, 1995).

A fase I – Teste em campo (vertical), pelo DOE na PGDP em Kentucky, o processo de Lasagna operou por 120 dias e foi finalizado em maio de 1995. Todos os resultados foram obtidos com sucesso, respeitando os parâmetros elétricos e o fluxo eletrosmótico. O teste indicou uma remoção de 98% de TCE de um solo com argila firme, isto é, a condutividade hidráulica foi menor que 1×10^{-7} cm/s (EPA, 1996). Existem vários processos de tratamento sendo analisados em laboratório, para localizar outros tipos de contaminantes principalmente os metais pesados.

A fase II – Teste em campo vertical, também feito pelo DOE: PGDP, modificou a configuração da Fase I, pois usou ferro com valência-zero nas zonas de tratamento, para reduzir o TCE. A zona em tratamento apresenta 6 metros de largura por 9 metros de comprimento e 13,5 metros de profundidade, ou seja, aproximadamente 20 vezes mais solo (1.500 toneladas) do que foi tratado na Fase I. A Fase II demonstrou estimativas do custo da tecnologia e avaliou o desempenho do ferro de valência-zero nas zonas de tratamento.

Vários processos de tratamento estão atualmente sendo pesquisados em laboratório para verificar outros tipos de contaminante, tais como metais pesados e misturas de resíduos.

As vantagens do processo são as seguintes:

- Efetivo em solos de baixa permeabilidade (condutividade hidráulica $<10^{-5}$ cm/s);
- Contaminantes do lençol freático podem ser destruídos;
- Operação silenciosa e
- Instalação rápida, perfil pouco evoluído (U.S. Department of Energy, 1995 *in* GWRTAC, 1997).

Um exemplo em relação ao custo do tratamento (quando utilizado a Fase I) para uma área de 4.000 m² é estimado em U\$105-U\$120/m³ durante um ano. Já para a Fase II é de U\$80-U\$90/m³ por um ano.

Quando a contaminação é mais profunda deve-se utilizar técnicas localizadas mais desafiadoras, porém os custos são menores devido a maior área de influência do eletrodo (U.S. Department of Energy, 1995 *in* GWRTAC, 1997).

- Descrição da tecnologia de Lasagna

O processo *Lasagna* é assim chamado por seus tratamentos em camadas. Esta

tecnologia combina a eletroosmose com um processo de remediação *in situ*. A eletroosmose é bem conhecida por sua eficiência em mover a água uniformemente através dos solos de baixa permeabilidade e por um consumo de energia muito baixo. Já a eletrocinética é usada para mover os contaminantes (verticalmente ou horizontalmente), os quais estão presentes nos fluidos intersticiais do solo. Estes contaminantes podem ser capturados ou decompostos. Conceitualmente, o processo Lasagna seria usado para tratar contaminantes orgânicos e inorgânicos, tão bem quanto resíduos misturados.

Outras características da tecnologia são:

- Os eletrodos energizados (através da corrente direta) fazem com que os contaminantes tornem-se solúveis, os quais se movimentam dentro ou através das camadas de tratamento, e aquecem o solo;
- Os locais de tratamento contêm reagentes que decompõe os contaminantes orgânicos solúveis ou absorvem contaminantes através da imobilização ou subsequente remoção e controle.
- Para neutralização ácido-base deve-se ter um sistema de controle de água, o qual recicla a água que acumula no catodo (alto pH) e recua no anodo (baixo pH).

O posicionamento dos eletrodos e dos locais de tratamento dependem do local e das características do contaminante. Em geral, a configuração vertical é aplicável em contaminação não profunda (dentro de 15 metros da superfície do solo), enquanto a configuração horizontal é capaz de tratar contaminação mais profunda, usando fragmentos hidráulicos ou métodos relacionados.

A Tabela 6 mostra uma análise da remediação eletrocinética. A *Geokinetics International*, *Instituto Memorial Battelle*, *Electrokinetics* e *Isotron Corporation* mostraram as características para a tecnologia com Remoção Acentuada. A *Consortium*, *E.I. du Pont de Nemours and Company*, *General Electric*, DOE, e o escritório do EPA estão

desenvolvendo o Processo Lasagna, que é o tratamento sem Remoção dos contaminantes do solo (EPA, 1997).

Tabela 6 - Análise da tecnologia da remediação eletrocinética

Características Gerais	
A disposição do eletrodo depende da profundidade do solo. Aplicado em solos homogêneos com alta permeabilidade.	
Remoção Acentuada	Tratamento sem remoção
<p>Descrição:</p> <p>Transporte eletrocinético dos contaminantes para o eletrodo polarizado, portanto faz-se o acúmulo de contaminantes e posteriormente a remoção e o tratamento ex situ.</p> <p>A frequência com que a polaridade do eletrodo é invertida está determinada pela taxa de transporte dos contaminantes através do solo.</p>	<p>Descrição:</p> <p>Transporte eletro-osmótico de contaminantes através de zonas de tratamento localizadas entre os eletrodos. A polaridade dos eletrodos é invertida periodicamente, consequentemente é invertida a direção dos contaminantes.</p>
<p>Estados da arte:</p> <p>Equipamentos de alto padrão são encontrados na Europa. Os últimos estudos de campo estão em andamento nos Estados Unidos.</p>	<p>Estados da arte:</p> <p>Demonstrações estão em andamento.</p>
<p>Aplicabilidade:</p> <p>Escala piloto: chumbo, arsênio, níquel, mercúrio, cobre, zinco.</p> <p>Escala de laboratório: chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, zinco, ferro, magnésio, urânio, tório, rádio.</p> <p>As aplicações em escala máxima ainda não foram avaliadas por completo.</p>	<p>Aplicabilidade:</p> <p>As tecnologias foram desenvolvidas para espécies orgânicas. Pesquisas estão em andamento para metais.</p>
<p>Comentários:</p> <p>A eficiência e o custo efetivo das técnicas não tem sido completamente avaliadas na escala máximas nos Estados Unidos por qualquer agência federal. O EPA, DOE, DOD e o Instituto de Pesquisa de Força Elétrica estão realizando estudos no setor sobre a estimativa de custo. A técnica primária requer adição de água para manter a corrente elétrica e facilitar a migração, entretanto existe trabalho em andamento para aplicação desta tecnologia em solos parcialmente saturados.</p>	<p>Comentários:</p> <p>Esta tecnologia está sendo desenvolvida para a argila.</p>

2.3 DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DE REMEDIAÇÃO ELETROKINÉTICA

A remediação eletrocinética, também chamado de processamento eletrocinético do solo, eletromigração, descontaminação eletrocinética, ou eletrocorreção, pode ser usada para separar (extrair) metais e alguns tipos de resíduos orgânicos de solos saturados ou insaturados, lamas e sedimentos (ACAR, Y.B., 1995 *in* EPA, 1997).

A tecnologia de processamento do solo *in situ* é inicialmente uma técnica de separação e remoção para extrair contaminantes dos solos.

A remediação eletrocinética baseia-se na aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade ou de um potencial entre os eletrodos localizados no solo. Os contaminantes são mobilizados na forma de espécies carregadas ou partículas. Algumas variações desta técnica envolvem a extração direta dos íons metálicos já na forma de metal sendo que outras envolvem a extração dos íons metálicos utilizando um processo posterior de resinas de troca iônica. A remediação eletrocinética também pode ser usada para retardar ou prevenir a migração e/ou difusão de contaminantes, direcionando-os para pontos específicos e desviando-os de lençóis freáticos.

Atualmente tem sido considerado promissor a aplicação de processos eletrocinéticos, especialmente para remediação de solos contaminados de baixa permeabilidade, onde o campo elétrico gerado mobiliza espécies carregadas eletricamente, partículas e íons no solo pelos seguintes processos: (Rosand, *et al.*, 1995 *in* EPA, 1997)

Eletromigração: transporte de espécies químicas carregadas sob um gradiente elétrico

Eletroosmose: transporte de fluido intersticial sob um gradiente elétrico

Eletroforese: movimento de partículas carregadas sob um gradiente elétrico

Estes três processos podem ser intensificados através do uso de surfactantes ou

reagentes para aumentar as taxas de remoção de contaminantes nos eletrodos. Para o processo de migração, nos eletrodos, os contaminantes podem ser removidos por redução no cátodo, precipitação, bombeamento próximo ao eletrodo, ou de forma mais complexa com resinas de troca iônica (WALLMANN, P.C., 1994).

A eletromigração e a eletroosmose são as forças motrizes primária utilizadas na remoção dos contaminantes no solo durante o processo de extração eletrocinética. Ocorrem muitas reações nos solos contaminados, tais como decomposição eletrolítica da água e adsorção/desorção de contaminantes na superfície do solo. Estas reações podem aumentar ou retardar a eficiência do processo de remediação (YEUNG *et al.*, 1997). Um diagrama esquemático do processo está apresentado na Figura 8.

Desde 1930, são feitos ensaios para lixiviar metais no solo, pelos resultados da eletroosmose. Pesquisas evidenciaram a presença de sais indesejados nos solos da agricultura. A eletrocinética tem sido usada para remoção de água nos solos e lodos, os primeiros registros que usam a técnica em campo está registrada desde 1939 (Pamukcu e Wittle, 1992 *in* EPA, 1997). A extração eletrocinética foi aplicada por primeiro na antiga União Soviética em 1970, para metais concentrados e para explorar os minerais nas profundidades dos solos (ACAR, 1992 *in* EPA, 1997). Em meados de 1980, numerosos pesquisadores aplicaram um fluxo eletrosmótico nos solos contaminados por metais. Esta técnica passou a ser uma solução para o problema da contaminação (Mattson e Lindgren, 1994 *in* EPA, 1997).

Embora a tecnologia tenha provado ser praticável em muitos experimentos de laboratório, escala de bancada e testes em campo, ainda não se tem uma compreensão satisfatória sobre a interação entre os diversos mecanismos de transporte de massa e de carga. Conseqüentemente, os parâmetros de processo ainda não foram otimizados, o que poderia ocasionar o aumento da eficiência da técnica. Além disso, há ainda a necessidade de avaliação experimental de diversas formulações teóricas desenvolvidas para diversos processos de remediação de solos.

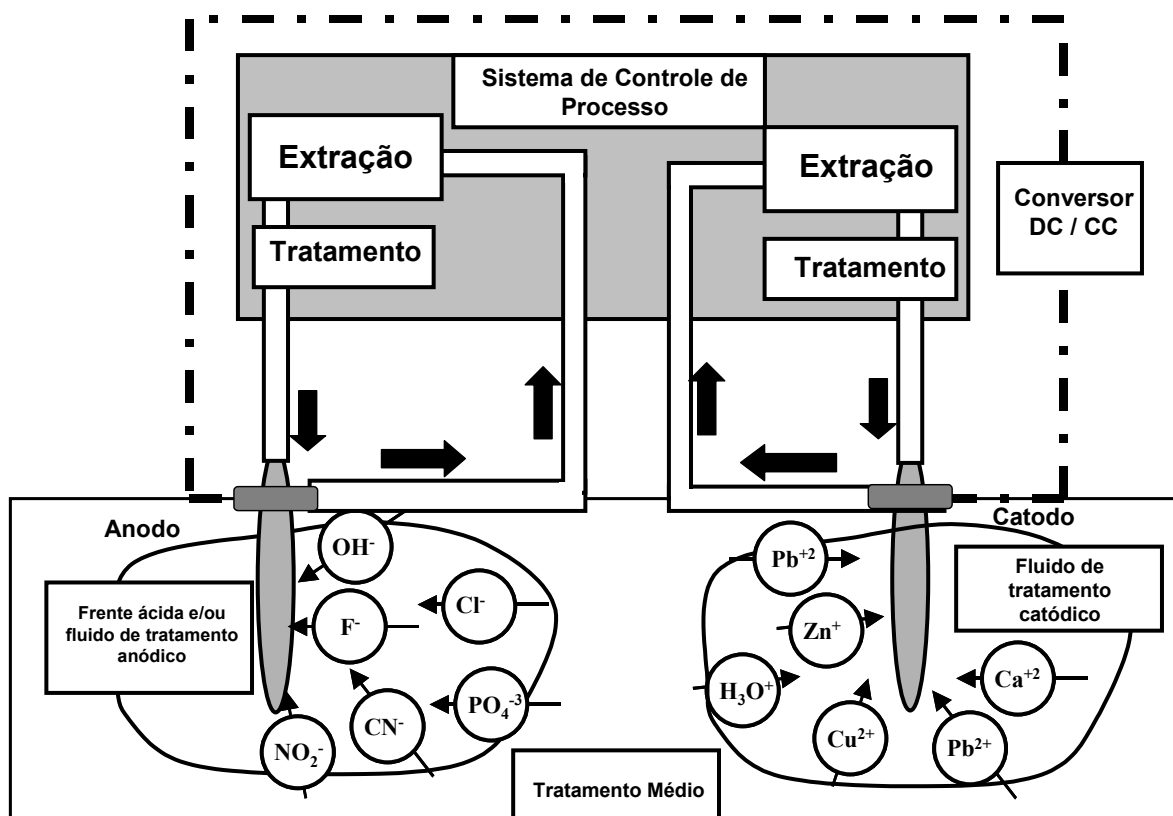


Figura 8 – Diagrama esquemático da aplicação típica da remediação eletrocinética

(EPA, 1995)

A eletrocinética é definida como um transporte de carga, movimento das partículas carregadas, efeito dos potenciais elétricos aplicados entre eletrodos e o transporte dos íons no solo. O fenômeno eletrocinético inclui a eletroosmose, eletroforese e migração. A eletroosmose, pode ser exemplificada quando o solo com fluido estão localizados entre dois eletrodos, o fluido passa a se mover de um lado para outro sob a aplicação de um gradiente de potencial. A eletroforese é o movimento dos sólidos suspensos no líquido devido a aplicação de um gradiente de potencial. A migração é o movimento das partículas carregadas sob aplicação de um gradiente de potencial. Estas partículas ficam suspensas no líquido. A Figura 9 mostra o fenômeno eletrocinético.

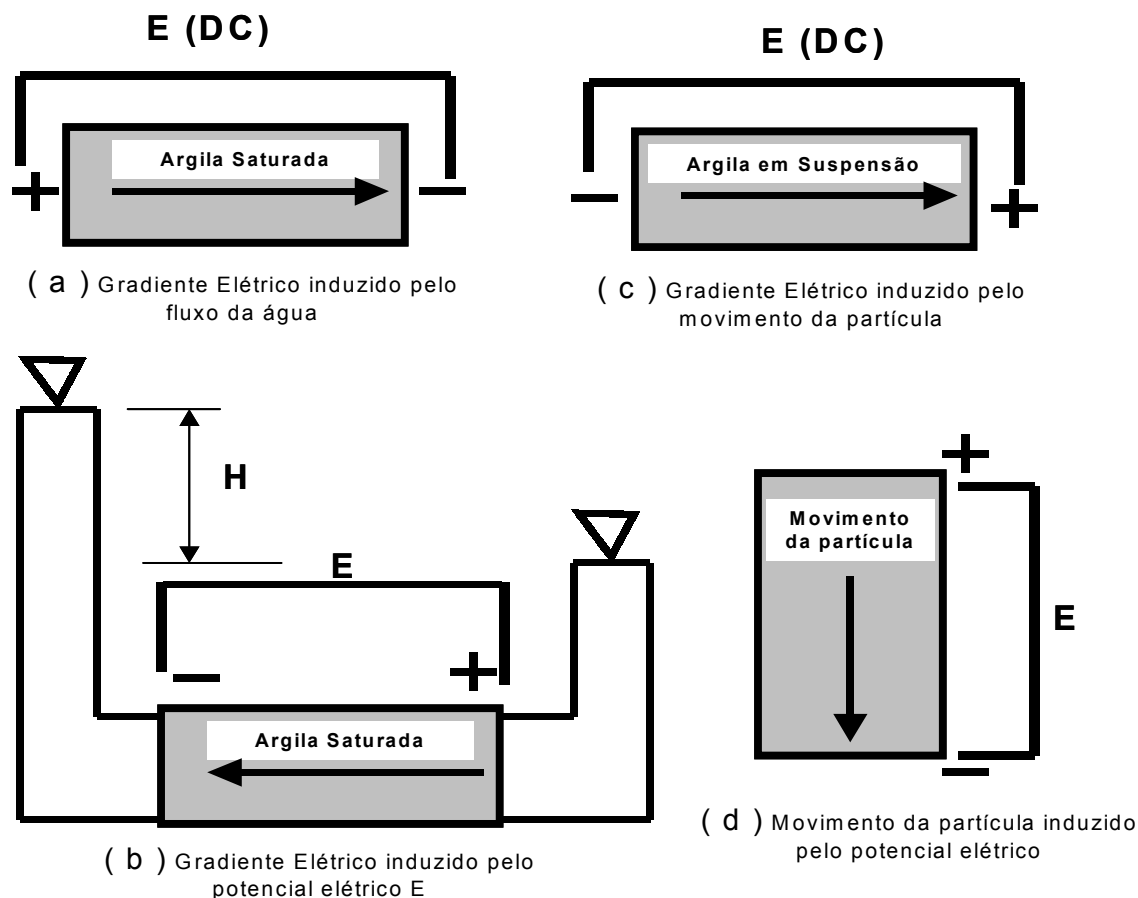


Figura 9 –Fenômeno eletrocinético

(Mitchell, 1993 *in* Acar, 1997)

2.3.1 Princípio da remediação eletrocinética no solo

A tecnologia da remediação eletrocinética no solo usa corrente direta de baixa intensidade na ordem de mA/cm² ou aplicação de potencial entre os eletrodos na ordem de mV/cm, para transportar e remover espécies do solo. O sistema água-eletrólito no solo sofre mudança físico-química em relação ao transporte e remoção do contaminante sob a aplicação de uma corrente direta de baixa intensidade ou de um potencial. A corrente elétrica aplicada (ou diferença de potencial elétrico) induz a reações de eletrólise nos eletrodos. A distribuição ácido-base ocorre devido a diferenças químicas, elétricas e de potencial, reações de adsorção/desorção e reações de precipitação/dissolução,

transporte do fluido e íons no solo, e eletrodeposição. Estes processos serão enfocados logo em seguida.

2.3.1.1 Reações de eletrólises

A aplicação da corrente elétrica direta ou de potencial entre os eletrodos imersos na água induz à reações de eletrólise na vizinhança dos eletrodos. No anodo, a oxidação da água gera uma frente ácida enquanto ocorre uma redução no catodo, produzindo uma frente básica pelas seguinte reações de eletrólise [1] e [2]:



Pode existir reações secundárias dependendo da concentração das espécies disponíveis [3] e [4]:



onde o $E_{H_2}^0$ é o potencial padrão da reação de hidrogênio e Me refere-se aos metais. As reações de eletrólise predominantes nos eletrodos dependem da disponibilidade das espécies químicas, dos potenciais eletroquímicos, bem como do sobrepotencial destas reações. Em estágios mais avançados, uma frente ácida avança para o catodo através da migração de H^+ . Dentro das primeiras 100 horas do processo, reações de eletrólise reduzem o pH no anodo para baixo de 2 e aumenta no catodo acima de 12., dependendo da corrente total aplicada (ACAR *et al.*, 1990/1993 *in* Acar, 1997).

2.3.1.2 Mudanças do pH no solo

O ácido gerado no anodo avança pelo solo até o catodo. Este avanço é causado

pelos diferentes mecanismos de transporte: a migração iônica e a difusão. No catodo, a alcalinidade média é devido a produção de OH^- , que inicialmente avança para o anodo através da migração iônica e da difusão. O avanço da frente alcalina para o anodo é mais lenta que o avanço da frente ácida para o catodo por causa da mobilidade iônica do H^+ ser 1,76 vezes maior do que a OH^- . Como consequência, a frente ácida domina o produto químico no processo (Acar *et al.*, 1990; Alshawabkeh e Acar, 1992; Alshawabkeh e Acar, 1994 *in* ACAR, 1997)

O decréscimo no valor do pH no solo depende da quantidade de ácido gerado no anodo, (Acar *et al.*, 1990 *in* ACAR, 1997). A capacidade de troca iônica e alto conteúdo orgânico também influenciam o pH.

2.3.1.3 Reações de Sorção

Os metais pesados e outras espécies carregadas são fortemente atraídos e adsorvidos nas superfícies da argila. Os metais pesados têm características diferentes de sorção e os mecanismos dependem dos adsorventes. Os mecanismos de sorção incluem complexação da superfície (adsorção) e troca iônica. Os adsorventes mostram diferença na sequência de seletividade para metais diferentes. Um exemplo é o chumbo comparado com outros metais, ele é altamente atraído e adsorvido por vários tipos de argila.

Na argila, a dessorção de metais pesados é essencial para a remediação ser eficiente em locais contaminados com finos-grãos. O mecanismo de adsorção/dessorção dependem da densidade da carga na superfície da argila mineral ou CEC, das características e concentrações das espécies químicas, e da existência do problema orgânico e carbonatos no solo. Além disso, o mecanismo de adsorção/dessorção é dependente do pH. Um aumento na concentração H^+ , associado com a diminuição do pH resulta na dessorção de cátions (Maguire *et al.*, 1981; Harter, 1983; e Yeung *et al.*, 1990

in Acar 1997). Portanto, a acidificação do solo (no anodo) pela reação de eletroosmose (transporte do fluido intersticial devido ao gradiente elétrico) é o mecanismo fundamental que ajuda na dessorção destas espécies.

2.3.1.4 Precipitação/Dissolução

Ocorrem mudanças eletroquímicas consideráveis no solo através de processos eletrocínéticos, que resultam em diferentes reações químicas incluindo precipitação/dissolução dos sais e solos minerais. O transporte das espécies no solo é influenciado pela formação e dissolução destes precipitados.

A frente básica gerada pela eletrólise (no catodo) causa precipitação da maioria dos metais pesados. A quantidade de precipitado difere de uma espécie para outra dependendo do pH do solo e do fluido. Embora, o avanço da frente ácida gerada no anodo cause dissolução da maioria do precipitado encontrado, cada reação de precipitação ou dissolução é tratada de forma separada, dependendo da solubilidade do produto (Acar *et. al.*, 1993, Acar e Alshawabkeh, 1993 *in* Acar, 1997). O uso de técnicas diferentes, para intensificar a remoção destes precipitados no catodo são recomendados por Acar *et. al.*, 1993, Acar e Alshawabkeh, 1993 *in* Acar, 1997 .

2.3.1.5 Transporte de contaminante, captura e remoção

As espécies químicas livres, que estão presentes no fluido e/ou na superfície do solo são transportadas para os eletrodos dependendo da sua carga. Os mecanismos primários do transporte de espécies são os mesmos que os mecanismos de transporte de ácido ou base. A migração de íon contribui para o transporte das espécies através do solo. Nas zonas com alto pH, a precipitação e a sorção retardam o transporte das espécies.

Como resultado do transporte de espécies químicas contidas no solo, cátions são acumulados no catodo e ânions no anodo. Os metais pesados e outras espécies catiônicas podem ser removidas do solo por bombeando, por um sistema de troca iônica ou por deposição no catodo. O tratamento de efluente (tais como troca iônica ou colunas de resina) podem ser usados para remoção dos íons em excesso.

2.3.1.6 Intensificação/Condição

Acar et al., 1993a in Acar, 1997 recomenda o uso de diferentes técnicas para intensificar e/ou auxiliar no processo de remediação, o qual deve ter as seguintes características; (a) o precipitado deve ser solubilizado evitando assim a precipitação, (b) preferencialmente, a condutividade iônica não deve aumentar excessivamente em um período curto, com o objetivo de evitar uma diminuição no transporte eletrosmótico e para permitir a transferência das espécies de interesse, (c) a reação no catodo deve ser despolarizada (injetar ácido acético) para evitar a geração de hidróxido e o seu transporte na amostra, (d) tal despolarização ajuda na diminuição da diferença do potencial elétrico através dos eletrodos reduzindo o consumo energético e (e) qualquer espécie química que for acrescentada não deve resultar em aumento do resíduo tóxico no solo” (Acar et al., 1993a in Acar, 1997).

Acar et al., 1993a in Acar, 1997 pesquisou a despolarização na reação catódica pelo uso de um ácido que forma um sal solúvel com as espécies no transporte. “Baixas concentrações de ácido acético são introduzidos no catodo para despolarizar a reação catódica. O ácido acético é seguro ambientalmente, ele não se dissocia por completo e a maioria dos sais acetados são solúveis, por isso ele é preferido”.

A migração do ácido gerado no anodo auxilia na dessorção das espécies. Entretanto, quando este processo é considerado em conjunto com a migração das espécies de interesse, o aumento da concentração do íon hidrogênio e o aumento do

número de transferência do íon hidrogênio impede o transporte de outras espécies (Acar e Alshawabkeh, 1993 *in* Acar, 1997). Se a geração do íon hidrogênio e o fornecimento ao anodo não forem controlados, a maioria da energia pode ser consumida pela geração e migração dos prótons através da célula em vez do transporte das espécies de interesse. Se o objetivo é proporcionar o transporte de espécies de fluido no solo, pode ser necessário para despolarizar a reação no anodo passar a controlar a produção e a introdução de ácido no solo. Como discutido anteriormente, as reações de dessorção e dissolução dominam o avanço da frente ácida na amostra. Pode ser necessário implementar e melhorar a eficiência do processo da remediação eletrocinética, e isto pode ser feito através de esquemas de otimização e utilizar fenômenos diferentes de condução e processos de transporte no campo (Acar e Alshawabkeh, 1993 *in* Acar, 1997).

2.3.2 FATORES QUE AFETAM A TECNOLOGIA ELETROKINÉTICA

A eletrocinética pode ser eficiente na remoção de contaminantes em solos de baixa granulometria e permeabilidade. Diversos fatores determinam a direção e a extensão da migração dos contaminantes. Tais fatores incluem o tipo do contaminante, o tipo e a estrutura do solo, e a química interfacial do sistema (Lindgren *et al.*, 1992 *in* EPA, 1997). A água e algumas outras soluções apropriadas podem ser adicionadas ao sistema para acentuar a mobilidade dos contaminantes e aumentar a eficiência da tecnologia (por ex. soluções tampão podem mudar ou estabilizar o pH do fluido intersticial).

Os contaminantes que atingem os eletrodos podem ser removidos por diversos métodos, incluindo eletrodeposição ao eletrodo, bombeamento da água próximo ao eletrodo ou complexação com resinas de troca iônica (Lindgren *et al.*, 1992 *in* EPA, 1997).

A variação do pH nos eletrodos resulta, basicamente, da eletrólise da água. A

solução torna-se ácida no ânodo porque os íons hidrogênio são produzidos e o gás oxigênio é liberado, e a solução torna-se básica no cátodo, onde os íons hidróxido são gerados e o gás hidrogênio é liberado (Jacobs *et al.*, 1994 *in* EPA, 1997). O pH pode cair até abaixo de 2 no ânodo, e pode aumentar até acima de 12 no cátodo, dependendo da corrente total aplicada. O processo conduz à acidificação temporária do solo, e não há um procedimento estabelecido para a determinação do tempo necessário para o restabelecimento do equilíbrio. Estudos têm indicado que eletrodos metálicos podem dissolver-se como resultado da eletrólise e produtos corrosivos são gerados no solo. Porém, se forem usados eletrodos inertes (tais como carbono grafite ou platina) não serão introduzidos resíduos no solo. Os eletrodos podem ser dispostos horizontalmente ou verticalmente, dependendo da localização e forma da porção contaminada.

O caminho e o transporte do metal no solo e lençol freático dependem da forma química e especificações do metal (Allen *et al.*, 1991 *in* GWRTAC, 1997). A mobilidade dos íons metálicos no subsolo é impedida por reações que originam metais, para adsorver ou precipitar, ou produtos químicos que tendem a colocar os metais associados com fases sólidas, desta maneira prevenindo sua solubilização. Estes mecanismos podem retardar o movimento dos metais e também proporcionar uma fonte de metais contaminados (NRC, 1994).

2.3.3 LOCAL CONTROLADO

Antes da remediação eletrocinética ser adotada em um local, um número de diferentes ensaios de campo e testes laboratoriais de filtragem devem ser realizados para determinar se o local particular é propício à técnica de tratamento.

- Pesquisas de condutividade do local: o material metálico ou isolante enterrado pode induzir a uma variabilidade na condutividade iônica do solo e, conseqüentemente, no gradiente de voltagem. Além disso, é importante avaliar se há depósitos que exibam

condutividade iônica muito alta, onde a técnica pode ser ineficiente.

- Análise química da água: a água intersticial deve ser analisada para a maioria dos ânions e cátions dissolvidos, assim como a concentração dos contaminantes. A condutividade iônica também deve ser medida.
- Análise química do solo: a capacidade tamponante (pH do solo constante) deve ser determinada em cada local.
- Eleitos do pH: os valores de pH da água intersticial e do solo devem ser determinados porque eles têm um grande efeito na valência, solubilidade e sorção dos íons contaminantes.
- Balanço de massa, determinação do mecanismo de transporte, taxas de remoção dos contaminantes, a eficiência da técnica e consumo energético (Mattson e Lindgren, 1994 *in* EPA, 1997).

2.3.4 VANTAGENS DA TECNOLOGIA

A eletrocinética é uma técnica que pode ser utilizada para remediação do solo como várias outras técnicas, porém existem situações que a põe em vantagem para a remediação *in situ*, tais como nos seguintes casos:

- A recuperação de contaminantes iônicos por métodos convencionais é uma tarefa complicada, quando o solo apresenta íons fortemente estáveis. Os contaminantes iônicos são adsorvidos pelas partículas do solo, e freqüentemente não são capazes de serem removidos por lavagem simples do subsolo. A mudança de pH deve ser aplicada para dessorver e mobilizar os contaminantes. Entretanto, utilizando ácidos fortes na lavagem, tem-se a destruição da estrutura básica do solo. A eletrocinética pode ser aplicada para mobilizar contaminantes, assim os ácidos não são bombeados diretamente dentro do solo. A eletrólise da água (no eletrólito difundido) produz íons H^+ nos anodos e íons OH^- nos catodos. Estes íons migram através do solo, gerando uma mudança de pH

localizada, o que leva à dessorção dos íons contaminados (GWRTAC, 1997).

- A remediação *in situ* é eficiente em solos que apresentem sedimentos de finos-grãos ou baixa permeabilidade. O fluxo hidráulico através de poros muito finos é extremamente limitado (na argila e nos solos impermeáveis), devido a resistência que este sistema oferece ao fluido, portanto nestes tipos de solo deve ser feita a lavagem tradicional *ex situ* do solo. A acessibilidade de contaminantes traz problemas, inviabilizando as tecnologias tradicionais (tais como extração de vapor e bombeamento). A eletrocinética é um método efetivo para o movimento de indução da água, íons e colóides através de sedimentos de finos grãos (Murdoch *et al.*, in GWRTAC, 1997).
- Atualmente não existe nenhum outro método para remediação de solos com alta concentração de metais pesados a ser removido *in situ*. O processo de escavação ou a disposição em terrenos autorizados, não será sempre praticável e será sempre caro (Department of Energy, 1995 in GWRTAC, 1997). A aplicação da tecnologia convencional (escavação ou solidificação) deve ser verificada quanto ao custo, quando a área total com contaminação de metais é relativamente pequena (aproximadamente 4.000 m²) e altamente concentrada. A eletrocinética é mais aconselhada quando se trata de construções com áreas pequenas e concentrações altas.
- A remediação eletrocinética deve oferecer outra alternativa nos locais contaminados utilizando espécies inorgânicas, caso exista outra opção de remediação que inviabilize seu uso quanto ao custo-eficiência e técnicas-praticáveis.

2.3.5 LIMITAÇÕES DA TECNOLOGIA

A eletrocinética tem demonstrado ser um método garantido de recuperação iônica e contaminantes solúveis em água, isto baseado nos resultados dos testes laboratoriais e aplicações de campo, Entretanto, o processo tem limitações, tais como: (Electrokinetic Remediation in GWRTAC, 1997)

- O processo eletrocinético está limitado pela solubilidade do contaminante e pela dessorção dos contaminantes na superfície do solo. Os metais pesados em seu estado metálico não têm sido suficientemente dissolvido e separado das amostras do solo. O processo também não é eficiente quando a concentração de íons a serem removidos é baixa e a concentração de íons diversos é alta.
- Condições ácidas e degradação do eletrólito podem corroer alguns materiais anódicos.
- A remediação eletrocinética convencional requer que os contaminantes migrem de sua localização inicial para um eletrodo. Em alguns casos, o caminho da migração pode ser longo ou pode existir zonas estagnadas entre o percurso, onde a taxa de migração se torna particularmente lenta. Em ambos os casos ocorrerá uma remediação incompleta na zona contaminada.
- As reações de eletrólises (nos arredores dos eletrodos) podem causar mudanças no pH, que podem mudar a solubilidade e características dos contaminantes.
- Heterogeneidades e anomalias na superfície dos locais (pedregulho, grandes quantidades de ferro ou óxidos de ferro, grandes rochas e cascalhos, ou materiais como conchas podem reduzir a eficiência da remoção. Pelas reações químicas indesejadas e substâncias químicas distribuídas no solo pode ocorrer a imobilização de íons metálicos.
- A presença de condutores metálicos escondidos ou isolados no solo e oxidação/redução e mudanças induzidas no pH pelo processo de reações do eletrodo podem reduzir a eficiência do processo.
- A deposição das espécies na câmara catódica tem sido um problema para o processo de remediação. Os metais pesados podem precocemente precipitar-se próximo ao catodo devido a baixa solubilidade do seu hidróxido, caso a química do eletrólito nos eletrodos não seja alterada ou controlada (não ocorre uma melhora da remediação eletrocinética). Atualmente, estudos feitos pela *Electrokinetics Inc.* e o *U.S. Army*

Waterways Experiment Station confirmam que o ideal é promover o transporte de espécies carregadas positivamente ao catodo, onde elas possam ser removidas por bombeamento ou por um sistema de troca iônica.

- O custo da remediação de solos contaminados por metais, usando a técnica eletrocinética é fortemente influenciada pela condutividade do solo, devido ao consumo de energia ser diretamente relacionado com a condutividade do solo entre os eletrodos. O tratamento eletrocinético dos solos com alta condutividade iônica pode não ser praticável devido ao alto custo. O que influencia o tratamento eletrocinético são: custos de energia local, custos de pré-tratamento e custos fixos associados com a instalação do sistema.

2.3.6 ANÁLISE DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA ELETROKINÉTICA

A remediação eletrocinética é eficiente em solos que contenham alta concentração do contaminante alvo. Quando uma corrente elétrica ou diferença de potencial é aplicada no solo, a água flui por eletrosmose (transporte de fluido intersticial sob um gradiente elétrico) no solo, geralmente para o catodo. Entretanto, os fluidos podem estar ao redor dos eletrodos servindo como um condutor médio, extraindo ou substituindo as espécies e introduzindo outras espécies. Outro uso dos fluidos no processo é para controlar, despolarizar, ou modificar as reações dos eletrodos. O avanço do fluido no processo (ácido ou eletrólito suporte) através do eletrodo ajuda na dessorção de espécies e dissolução de carbonatos e hidróxidos. O transporte é feito pela eletrosmose e migração iônica de chumbo para o catodo.

O espaçamento entre os eletrodos depende do tipo e nível do contaminante bem como da voltagem e corrente utilizadas. Quando altos gradientes de potencial são gerados, a eficiência do processo pode diminuir devido ao aumento das reações paralelas. Deve-se dar preferência a um espaçamento que gere um gradiente de

potencial na ordem de 1 V/cm. A duração do processo da remediação é específica para cada local. O processo de remediação deve ser mantido até que a remoção desejada seja concluída. Entretanto, deve ser reconhecido que, em casos que a duração do tratamento é reduzida pelo aumento do gradiente do potencial elétrico, a eficiência do processo diminui.

O avanço da tecnologia é relacionado ao custo-real para aplicações *in situ*. O fato é que a técnica requer a presença de um fluido condutor no solo, o qual pode ter uma aplicação específica no local. A eficiência da remoção.(conforme comentado no item 2.3.5) depende das heterogeneidades ou anomalias encontradas no local, exemplo: cascalho e outros materiais (Acar *et al.*, 1995 *in* EPA, 1997).

Não existe um equipamento padronizado para verificar os efeitos dos parâmetros na extração eletrocinética de contaminantes nos solos de finos-grãos. Portanto, os equipamentos mais novos foram projetados e fabricados com o objetivo de proporcionarem um ponto referencial, no qual pesquisadores possam aperfeiçoar a tecnologia existente.

Existem equipamentos com dois eletrodos ou com quatro eletrodos. Estes eletrodos são denominados de eletrodos de medida de corrente e eletrodos de medida de voltagem. Yeung (1997) utilizou quatro eletrodos, sendo dois de medida de voltagem em contato direto com a amostra, enquanto os outros dois eletrodos de corrente foram separados dos eletrodos de medida de voltagem através do líquido presente no reservatório.

Muitos pesquisadores vem utilizando uma configuração de arranjo experimental sem conter eletrodos de medidas de voltagem, desta forma não se permite medidas precisas da energia consumida no reservatório. Esta imperfeição pode levar a uma falsa interpretação das condições iniciais do reservatório e da extração eletrocinética, caso a voltagem não seja monitorada de forma adequada durante o processo.

Os materiais usados para a construção dos eletrodos podem ser: grafite, aço

inoxidável e platina. O uso do eletrodo de platina é impraticável por razões econômicas. Dependendo das características químicas da solução na câmara do reator, parte do potencial elétrico pode estar sendo consumido em reações paralelas reduzindo a eficiência no processo de migração dos íons de interesse.

Poucos equipamentos monitoram a distribuição de voltagem ao longo da amostra. A condutividade elétrica varia em função do tempo e do espaço a medida que, a distribuição da concentração de contaminante na amostra torna-se não uniforme.

Alguns equipamentos permitem a extração do líquido no reservatório durante o experimento, com o objetivo de determinar a distribuição do contaminante na amostra em função do tempo.

Muitos equipamentos permitem somente a preparação da amostra por compactação mecânica, portanto o grau de saturação da amostra não pode ser determinado e a distribuição de contaminante não é uniforme. A imperfeição destes equipamentos não permite a aquisição de dados adequados, resultando numa interpretação inexata dos resultados experimentais.

Alguns pesquisadores executam os experimentos mantendo a corrente constante. A remoção do contaminante causa um aumento da resistividade do meio. Como consequência, há um aumento no potencial, a medida que a resistência da amostra aumenta com o tempo e a corrente permanece constante. Em alguns casos, o experimento tem que ser suspenso, a medida que a voltagem necessária supera a fornecida pela fonte. O calor gerado em excesso pode causar alguns efeitos, tais como: dessecamento ou fracionamento na amostra. Além disso, é difícil de interpretar os resultados quantitativos para o caso de aplicação de corrente constante.

Gases são gerados nos eletrodos durante a remediação como um resultado da decomposição eletrolítica da água. Além disso, a geração dos íons de hidrogênio e hidroxila também causam interferência no pH da amostra. A quantidade de íons de hidrogênio e de hidroxila gerados durante o processo não são quantificados

experimentalmente, embora seja reconhecido que o pH no solo é um fator decisivo, o qual afeta a eficiência da remoção de metais no solo (Yeung *et al.*, 1997).

2.3.7 Custo da remediação eletrocinética

O custo da remediação eletrocinética depende das substâncias químicas e das propriedades do local. Os estudos em campo indicam que o consumo de energia para a extração de metais pesados no solo pode ser aproximadamente 500kW-h/m³ ou mais (considerando o espaçamento entre os eletrodos de 1,0 a 1,5 metros). Portanto, para este nível de consumo de energia têm-se um custo direto de aproximadamente U\$25/ m³ ou U\$0,05/kW-h. A taxa de consumo de energia pode ser reduzida com a utilização de técnicas de polarização catódica em que não são fornecidas zonas de baixa condutividade próxima ao catodo. A energia total consumida é diretamente proporcional ao tempo necessário para se completar a migração. A taxa típica de migração dos constituintes encontrados na água do solo é de 2,5 cm (1 polegada) por dia. Isto considerando o espaçamento entre os eletrodos de 2 a 3 metros , assim o tempo necessário para a remediação é de aproximadamente 100 dias.

Os limites de valores estimados (por unidade de resíduo tratado) são:

- *DuPont*: U\$85 por m³
- *Electrokinetics*: U\$25 a U\$130por m³
- *Geokinetics International*: U\$80 a U\$300 por m³

A estimativa acima não inclui os custos indiretos, ou seja, o tratamento de resíduos.

Os fatores que influenciam no valor são:

- As concentrações iniciais e o contaminante alvo;
- As concentração de íons não-alvo, ou condutividade da água no solo;
- As características do solo; profundidade da contaminação;

- As condições de preparação no local e
- O custo da energia elétrica e mão de obra.

2.3.8 Fundamentos do processo de transporte

A aplicação dos gradientes hidráulicos, elétricos, químicos e/ou térmicos em um sistema heterogêneo (eletrólito-água-solo) resulta em um transporte de quantidade de movimento, de massa e de energia. O fluxo resultante do fluido, das cargas, da massa e/ou do calor, através do solo, faz ocorrer muitos problemas geoambientais, devido às mudanças com o tempo e aos efeitos nas propriedades e composição do solo.

Neste trabalho não levou-se em consideração o gradiente térmico e hidráulico. Foi utilizado o gradiente elétrico e o químico, portanto deve ser mencionado as seguintes teorias e leis:

Fluxo eletroosmótico

A teoria de Helmholtz-Smoluchowski (para a eletroosmose) é a mais adotada, pois trata-se do transporte de fluido através do solo devido aos gradientes elétricos. É dada por [5]:

$$Q = k_e \cdot i_e \cdot A \quad [5]$$

onde: Q = taxa do fluxo eletroosmótico ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

k_e = coeficiente de condutividade eletroosmótica ($\text{m} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

i_e = intensidade do campo elétrico (V)

A = área perpendicular à direção do fluxo do fluido (m^2).

Os valores do coeficiente de condutividade eletroosmótica estão entre 1×10^{-8} a $1 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para diversos tipos de solo (Acar e Alshawabkeh, 1993; Mitchell, 1993;

Yeung, 1994 in ALSHAWABKEH e YEUNG, 1999).

Lei de Fick para difusão

A Primeira Lei de Fick, equação 6 é descrita pelo transporte de massa difusivo das espécies químicas em solos saturados sob um gradiente de concentração:

$$J_i^d = -D_i^* \cdot \nabla(c_i) \quad [6]$$

Onde: J_i^d = fluxo de difusividade mássica ($\text{gmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

D_i^* = coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

c_i = concentração molar da espécie química (gmol.m^{-3})

∇ = operador vetorial nabla.

Fluxo de massa pela migração iônica

O campo elétrico fornece o fluxo de massa (por migração) das espécies iônicas livres no fluido do solo, dado através da equação 7:

$$J_i^\circ = -u_i^\circ \cdot c_i \cdot \nabla(\phi) \quad [7]$$

Onde: J_i° = fluxo de migração mássica das espécies ($\text{gmol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

u_i° = mobilidade iônica ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$)

c_i = concentração molar da espécie química (gmol.m^{-3})

$\nabla\phi$ = potência do campo elétrico (V)

Fluxo da carga migracional

As amostras formam uma condutância elétrica no solo, que é dada pela lei de Ohm [8]. Esta descreve a densidade de corrente (transporte de carga) do fluido no solo, devido aos gradientes elétricos:

$$I = -\sigma^* \nabla(E) \quad [8]$$

O fluxo da carga migracional pode ser feito pelo fluxo de massa migracional das espécies usando a lei de Faraday [9], por equivalência ao fluxo de massa e carga:

$$I^* = \sum_{j=i}^N z_j F J_j^* \quad [9]$$

Onde: I – fluxo de carga migracional

σ - condutividade elétrica

z_j – carga da espécie

F – constante de Faraday

CAPÍTULO 3

- MATERIAIS E MÉTODOS -

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PREPARO DA AMOSTRA

Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado areia preparada com sais metálicos para simular condições de um solo típico contaminado.

O solo foi composto por areia lavada com água deionizada, a qual foi passada em uma peneira de 60 mesh. Esta areia permaneceu em repouso, com solução a 10% de HCl (preparada a partir de reagente HCl a 36,5%) durante um período de 24 horas, com o objetivo de evitar a formação de óxidos na superfície da solução. Novamente, a areia foi lavada com água deionizada e permaneceu em repouso, com solução a 10% de H_2SO_4 (preparada a partir de reagente H_2SO_4 a 95%), por 24 horas (para a retirada de orgânicos). Em seguida a areia foi lavada com água deionizada para remoção dos ácidos. Esta areia permaneceu a 80°C na estufa durante 48 horas para posterior pesagem.

Uma massa de 1.630 gramas de areia preparada foi misturada minuciosamente com uma solução contaminante (nitrato de chumbo) com concentrações iniciais de 3500 ppm e 5000 ppm de chumbo e pH igual a 6 em ambas as soluções.

O solo foi colocado no reator eletrocinético em cinco camadas, sendo cada uma compactada com a injeção de solução contaminante e o auxílio de um bastão para remover as bolhas de ar visíveis.

3.2 MONTAGEM DO REATOR ELETROKINÉTICO

YEUNG (1997) é um dos pesquisadores que mais publica trabalhos nesta área de remediação do solo com metais e propôs um reator a ser utilizado como padrão para o estudo de parâmetros para a remediação eletrocinética de solos. Foi baseado nesta proposta de Yeung, que o reator utilizado neste trabalho foi projetado. O esquema do sistema eletrocinético proposto por Yeung pode se verificado na Figura 10 .

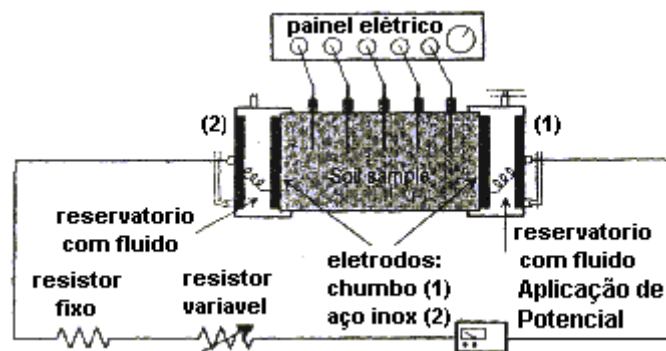


Figura 10 - Esquema do sistema de extração eletrocinética

(Yeung, 1997)

A Figura 11 mostra a montagem da unidade experimental, depois de colocada a amostra dentro do reator eletroquímico cilíndrico. O cilindro contendo a amostra de areia foi comprimido entre as duas câmaras de extremidade por 4 tirantes de aço inox.

O reator eletroquímico cilíndrico consistia de um diâmetro de 9,0 cm e comprimento de 19 cm, com aproximadamente 1,5 litro de capacidade. Nas extremidades deste reator foram posicionadas duas câmaras confeccionadas em acrílico:

-câmara anódica, com um eletrodo de grafite, o qual foi substituído por um eletrodo de aço-inox 304, para diminuir o problema de vazamento do reator pela degradação do eletrodo de grafite. Na câmara anódica foi injetada uma solução de nitrato de sódio (0,5 molar) através de uma bomba peristáltica com vazão de 20 ml/h. Esta solução de nitrato de sódio 0,5 molar serviu como eletrólito suporte.

- câmara catódica, com um eletrodo de chumbo, o qual permaneceu durante todos os experimentos. Nesta câmara catódica foi extraída a solução de nitrato de sódio 0,5 molar juntamente com a solução contaminante. Durante o processo de remediação eletrocinética foi injetado ácido acético PA com concentração de 38 % na câmara catódica, para despolarização do catodo.

Foram escolhidos os eletrodos de aço-inox 304 e de chumbo por razões práticas e econômicas. Eles foram usados para se obter uma melhor simulação desta tecnologia empregada em campo. Além disso, eles são relativamente inertes no meio e à condições aplicadas no processo. Cada eletrodo possuía uma área de 50,3 cm².

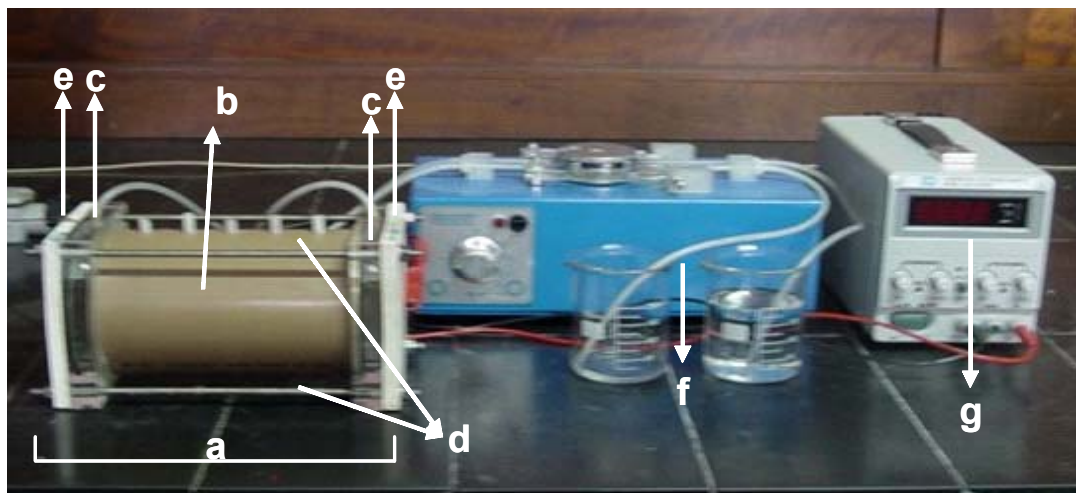


Figura 11 - Arranjo experimental (a) reator eletroquímico, (b) cilindro, (c) câmaras de extremidade, (d) tirantes de aço-inox, (e) base contendo os eletrodos, (f) bomba, (g) fonte

Este reator eletroquímico foi projetado de forma a satisfazer os seguintes critérios:

1. A amostra de solo deve ser compactada no sistema. Após o término do processo, a amostra deve ser removida na forma de cilindro para posterior análise de perfil de concentração de metais no solo;
2. O reator deve ser completamente preenchido pela solução química

selecionada;

3. A distribuição inicial do contaminante deve ser uniforme. Foram utilizadas duas concentrações de chumbo: inicialmente de 3500 ppm e, posteriormente, 5000 ppm de chumbo (através do nitrato de chumbo);
4. O material selecionado para o reator foi de PVC, o qual foi compatível com o produto químico utilizado no experimento para que não ocorra degradação dos materiais;
5. O reator eletrocinético deve permitir um fluxo unidimensional e mensurável de líquido (solução de nitrato de sódio 0,5 molar) de forma a compensar os gradientes eletroosmótico e de contaminantes;
6. O reator deve ser a prova de vazamento e isolado eletricamente;
7. Inicialmente utilizou-se uma condição galvanostática e depois passou a ser potencioestática;
8. Inicialmente foi utilizado um eletrodo de grafite correspondente ao anodo e um eletodo de chumbo ao catodo. No decorrer do trabalho houve a substituição do eletrodo de grafite pelo de aço, para reduzir o problema de vazamento do reator eletroquímico pela degradação do eletrodo de grafite e o de chumbo permaneceu durante todo o experimento;
9. Fazer leituras de pH, potencial e concentração do contaminante durante o processo de remediação eletrocinética sem interferir no processo.;
10. Fazer um levantamento dos perfis de pH, potencial e concentração do contaminante ao longo do tempo e do reator.

Foram feitas as análises de pH ao longo do reator através do uso de um papel indicador universal da Merck na faixa de 1 a 14 com divisão de 0,5.

Para a regulação e medida do potencial elétrico contínuo foi utilizada uma fonte GW modelo GPS 1830 D com capacidade de 5 A e 30 V.

Todas as medidas foram realizadas a temperatura de cerca de 25°C.

A Figura 12 apresenta o corpo do reator eletrocinético explodido. Ele contém duas câmaras de extremidade, duas bases e um cilindro com amostra.

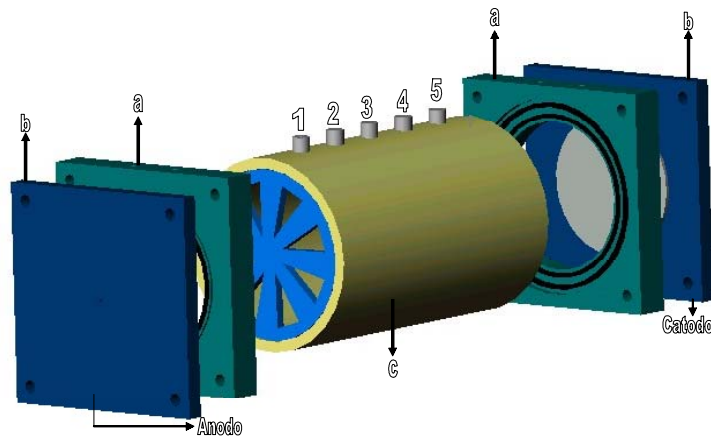


Figura 12 – Corpo do reator eletrocinético explodido (a) câmaras de extremidade, (b) bases contendo os eletrodos, (c) corpo do reator eletrocinético onde 1,2,3,4 e 5 são os pontos de retirada da amostra

O corpo do reator eletrocinético possui cinco orifícios, proporcionando acesso de uma sonda de aço-inoxidável para medidas de potencial em toda a extensão, durante o experimento de remediação eletrocinética. Nestes orifícios foram colocados tubos de teflon porosos para facilitar a coleta da solução contaminada.

Na Figura 13 está apresentado o local onde encontram-se os eletrodos. De um lado da base está o eletrodo de chumbo, onde pode ocorrer a eletrodeposição e do outro lado encontra-se o eletrodo de aço-inox 304. Estes eletrodos foram configurados na forma de uma raquete para possibilitar contato elétrico.

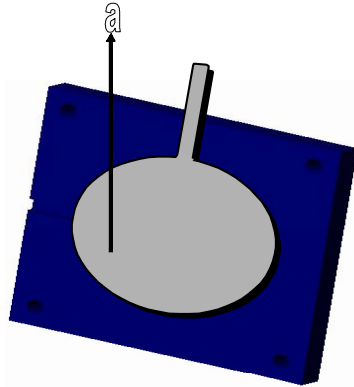


Figura 13 - Secção da base (a) eletrodo de aço-inox 304 correspondente ao anodo e eletrodo de chumbo correspondente ao catodo

A Figura 14 mostra a câmara de extremidade que possui um espaço adicional para armazenar um volume extra de solução contaminada. Ela também apresenta um orifício de escoamento (para drenar a descarga do fluido durante o processo) e um papel filtro (para prevenir a passagem de areia através do orifício de escoamento). Um O-ring é instalado entre o cilindro com amostra e a câmara para prevenir qualquer vazamento de líquido durante a preparação e análises químicas das amostras.

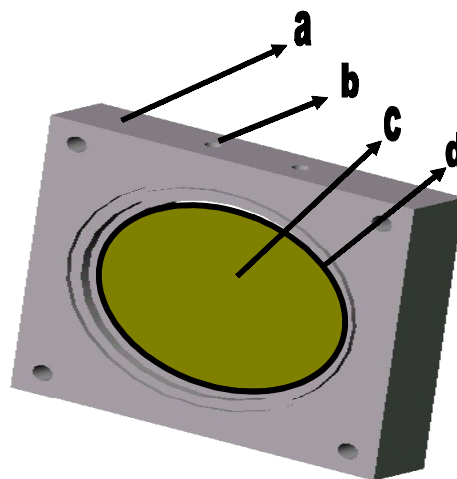


Figura 14 – Câmara de extremidade (a) espaço adicional (b) orifício de escoamento (c) papel filtro (d) o-ring

3.3 CIRCUITO ELÉTRICO E FORNECIMENTO DE POTÊNCIA

Para a aplicação de corrente ou potencial foi utilizada uma fonte GW modelo GPS 1830 D, com capacidade de 5 A e 30V. Esta fonte possibilitou a aplicação e controle de corrente ou potencial direto através de um multímetro integrado. Medidas complementares de potencial ao longo do reator foram feitas utilizando um multímetro Agilent 34401A.

3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O sistema experimental projetado possibilita a remediação eletrocinética do chumbo em solo. Neste experimento foram analisados o perfil de concentrações de contaminante, pH e potencial ao longo do reator e seu comportamento com o tempo.

Foi feita uma avaliação da retenção de chumbo pela areia, onde foi colocado em um béquer, areia (preparada conforme descrito no item 3.1) e solução de nitrato de chumbo e nitrato de sódio (com concentração inicial de 5000 ppm de chumbo e um pH de 6). Com o decorrer do tempo foram realizadas coletas da solução e feita medidas de concentração.

3.4.1 Processo de operação do reator eletrocinético

O trabalho foi desenvolvido utilizando inicialmente técnica galvanostática. Numa segunda etapa, foi feita aplicação potenciostática. E, posteriormente foi feita uma aplicação somente de fluxo. Os três processos foram mantidos nas mesmas condições experimentais, com a finalidade de serem feitas comparações entre eles.

Processo galvanostático

1ª etapa) O corpo do reator foi preenchido com 1.630 gramas de areia preparada

e 750 ml de solução contaminante de nitrato de chumbo. Para facilitar o preenchimento do reator foi utilizada uma base de madeira, a qual possibilitou posicionar o reator de forma vertical. Esta solução contaminante possuía uma concentração inicial de 3500 ppm de chumbo e posteriormente foi possível trabalhar com uma concentração inicial de 5000 ppm de chumbo, mantendo as mesmas condições de processo.

2ª etapa) Em cada extremidade do corpo do reator (Figura 12) foram colocados os seguintes objetos na sequência: papel filtro, ralo, câmara de extremidade (anódica e catódica) e a base contendo o eletrodo. No início das corridas experimentais foi usado na câmara catódica o eletrodo de chumbo, o qual permaneceu durante todos os experimentos e na câmara anódica foi usado o eletrodo de grafite. Este de grafite foi substituído pelo de aço-inox 304, para reduzir o problema de vazamento do reator pela degradação do eletrodo de grafite. Ao longo do corpo do reator foram instalados cinco tubos porosos para facilitar a coleta da solução contaminada. Em seguida, o reator foi fechado para dar início aos experimentos.

3ª etapa) O reator foi totalmente preenchido com a solução de nitrato de chumbo. O reator permaneceu em observação por 24 horas para verificação de possíveis vazamentos que durante o processo podem ocorrer. Caso, neste intervalo de tempo seja observado vazamento, deve-se abrir o reator e iniciar o procedimento novamente desde a 1ª etapa. Se não for verificado vazamento, segue-se a próxima etapa.

4ª etapa) Foi utilizada uma bomba peristáltica no processo de remediação para fazer a injeção do eletrólito suporte e extração deste junto com a solução de nitrato de chumbo dentro do reator, de forma contínua. Esta bomba foi calibrada para 20ml/h, da seguinte maneira:

a) A bomba peristáltica foi ligada, mantendo o seu ponteiro em qualquer nível de velocidade e feita a injeção de água pelo cano da bomba até o cano ficar totalmente preenchido com água. Em, seguida a bomba foi desligada.

b) Na saída do cano da bomba foi colocado uma proveta para coleta da água.

c) A bomba foi ligada de forma que a água circulasse de forma contínua.

d) Ao mesmo tempo em que a bomba foi ligada, foi cronometrado o tempo para recalque de uma quantidade de água, que foi posteriormente medida.

e) De acordo, com a quantidade de água obtida na proveta (no item d) foi ajustado o ponteiro do nível de velocidade da bomba de tal forma que seja obtido o mínimo de vazão de água circulando em uma hora, a qual foi de 20 mL/h (correspondente ao nível seis de velocidade da bomba).

5ª etapa) Foi ajustada a fonte GW para aplicação de uma densidade de corrente de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ em relação à secção transversal do reator. A partir desta fonte, foi conectado o positivo na câmara anódica e o negativo na câmara catódica.

6ª etapa) Foi ligada a fonte e a bomba, a qual procedeu de acordo com a 4ª etapa. Desta forma iniciou-se o processo de remediação eletrocinética

7ª etapa) Foram feitas as medidas de potencial, concentração e pH em todos os pontos do reator e nas câmaras de extremidade em intervalos de aproximadamente 8 horas num período total em torno de 73 horas de processo de remediação eletrocinética. Todas estas medidas estão descritas de forma detalhada nos itens a 3.4.2, 3.4.3 e 3.4.4.

Processo potencioestático

Todo o procedimento para o processo potencioestático foi idêntico ao galvanostático, o qual já foi citado acima. O processo potencioestático foi acrescido de duas situações: passou a ser injetado ácido acético na câmara catódica para despolarização do catodo durante o processo de remediação eletrocinética e na 5ª etapa, a fonte foi ajustada para um potencial de 50V/m que correspondeu a uma aplicação de potencial de 10V no reator com 20 cm de distância entre eletrodos.

Processo com fluxo

Para o processo com apenas fluxo atuando (sem aplicação de corrente e de

potencial) foram mantidas as mesmas condições que a do processo galvanostático.

3.4.2 Medidas de potencial

Para a determinação da distribuição de potenciais locais metal-solução foi utilizada uma sonda, constituída de três partes; o corpo da sonda e as partes inferior e superior (PONTE, 1998). A Figura 15 mostra uma ilustração na qual está representada a sonda utilizada no estudo da distribuição dos potenciais.

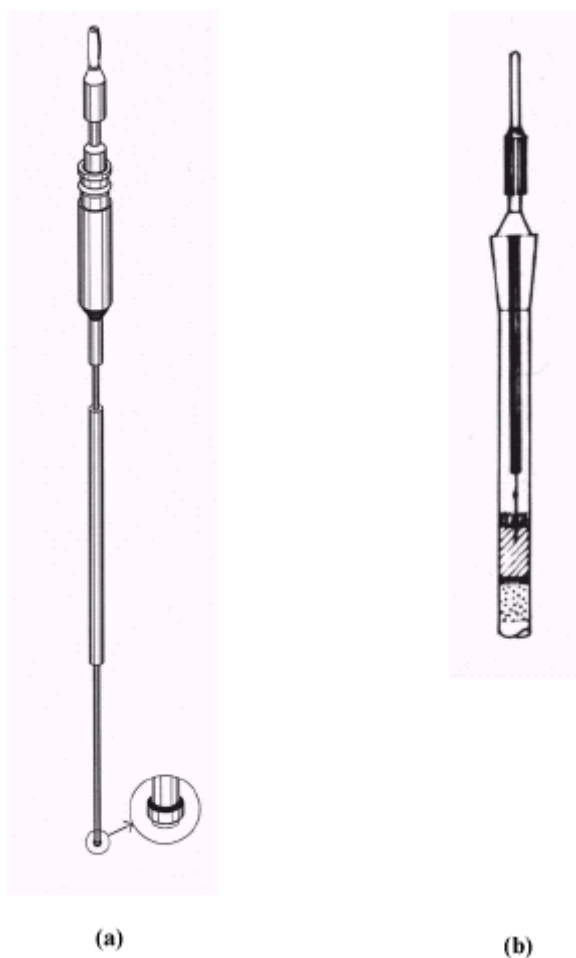


Figura 15 – Visão esquemática do conjunto: (a) sonda que mede o potencial metal-solução com ponteira em aço 304, e (b) do eletrodo de referência calomelano/KCl, sat.

O corpo da sonda foi constituído por um tubo de aço inoxidável 304, com diâmetro interno de 0,9 mm e diâmetro externo de 2,4 mm, revestido interna e externamente com um material termoretrátil, deixando uma pequena superfície da haste de aço exposta para se fazer o contato elétrico externo. O material utilizado neste revestimento é resistente ao ataque do ácido.

A parte inferior da sonda, que foi a introduzida no reator não foi revestida pelo tubo de vidro, e na sua extremidade encontra-se uma ponteira de aço-inox 304.

Para a leitura dos potenciais locais metal-solução utilizou-se do multímetro digital Agilent 34401A, que foi conectado à sonda e ao eletrodo de referência.

O gradiente de potencial (obtido através da fonte de potencial) gerou um movimento de íons em direção aos eletrodos de carga oposta por migração conforme indicado na Figura 16.

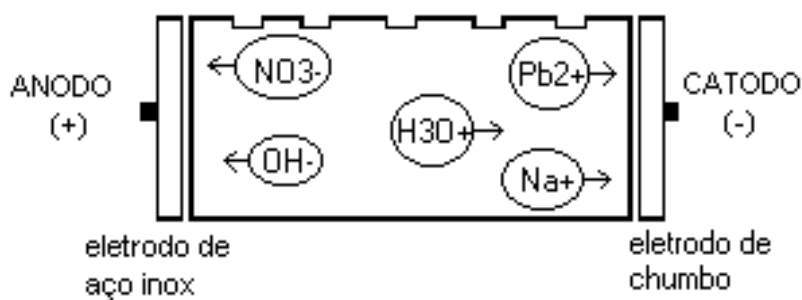


Figura 16 - Representação esquemática do reator

3.4.3 Medidas de concentração

Foi utilizada uma seringa para coleta da solução contaminada em todos os pontos do reator e nas câmaras de extremidade.

Foram feitas medidas de concentração de chumbo nesta solução contaminada e em solo. Esta concentração de chumbo foi determinada por espectrometria de absorção atômica por chama, ou seja, a análise foi feita através da injeção de padrões de solução de nitrato de chumbo (solução da Merck) nas concentrações de 10, 20 e 30 mg/l (ppm)

para calibrar o equipamento e logo após injetou-se a amostra.

Condições experimentais:

- Para ser feita a leitura com precisão (no EAA) foi acrescentado ácido nítrico na solução para disponibilizar o Pb no meio. No solo foi acrescentado água régia para disponibilizar o Pb que estava no material disperso.
- massa de solo úmida trabalhada no EAA: 1,0398 g/100 ml, a qual foi acidificada com 15% de ácido nítrico em 100 ml de água deionizada.

O EAA utilizado era da marca Perkin Elmer e o modelo 4100, conforme pode ser observado na Figura 17 . Os parâmetros instrumentais recomendados a serem utilizados no EAA são:

- corrente da lâmpada: 5mA;
- combustível: acetileno;
- suporte: ar comprimido;
- estequiometria de chama: oxidante (chama com pouco acetileno e mais ar);
- comprimento de onda: 217 nm;
- abertura da fenda: 1 nm e
- limite de trabalho mais favorável: 0,1 - 30 µg/ml

(manual da VARIAN, 1989)



Figura 17 – Espectrometria de absorção atômica

3.4.4 Medidas de pH

Para a medida do pH foi utilizado um papel indicador universal da Merck, com divisão de 0.5 e limites de 1 a 14. Esta medida foi feita em todos os pontos do reator ao longo do tempo.

3.4.5 Caracterização da areia tratada

A areia foi moída no moinho Fritsch e seca à 110 °C por 12 horas. Em seguida, esta areia foi colocada na mufla à 1000 °C por 2 horas. Com este procedimento verifica-se a quantidade de água absorvida.

Para a análise química da areia foram preparadas pérolas de vidro, a qual é composta de 0,9 gramas de areia (amostra a ser analisada) e 9,0 gramas de tetraborato de lítio. Este material foi colocado em cadinho de platina e moldado na fusora claisse. Em seguida, esta pérola foi analisada em fluorescência de raios-X, marca Philips e modelo PW 2400, conforme pode ser observado na Figura 18. Com isso, foi possível caracterizar a areia tratada (Tabela 7), a qual foi utilizada durante o experimento de remediação

eletrocinética antes de ser contaminada com o chumbo.



Figura 18 – Equipamento de fluorescência de raios-X

Tabela 7- Caracterização da areia tratada

Componentes	Resultados (%)
SiO ₂	88,98
Al ₂ O ₃	1,76
TiO ₂	0,33
Fe ₂ O ₃	0,56
MnO	0,02
MgO	0,22
CaO	0,26
Na ₂ O	0,25
K ₂ O	0,80
P ₂ O ₅	0,02
S	0,26
F	0,0001
Cu	0,0017
Pb	0,0012
Zn	0,0019
As	0,0001
Ni	0,0001
Cr	0,0011
Zr	0,0881
Th	0,000001
Cl	0,0114

3.4.6 Medidas voltamétricas

Através de um estudo voltamétrico (trabalhando com transporte de massa) e, posteriormente, pela concentração foi possível determinar o valor de K_m , através da seguinte equação [10]:

$$K_m = \frac{i_{limite}}{n.F.C} \quad [10]$$

Onde:

K_m = coeficiente de transporte de massa (m/s)

n = número de elétrons (adimensional)

F = constante Faraday = 96485 (C)

C = concentração inicial da solução contendo chumbo (mol/m^3)

i_{limite} = densidade de corrente limite obtida pela voltametria (A/m^2)

Para este estudo voltamétrico foi utilizado um potenciostato Voltalab PGZ 301 da Radiometer Analytical (conforme pode ser verificado na Figura 19) acoplado a um microcomputador e o software Voltamaster 4.



Figura 19 – Foto do potenciostato voltalab pgz 301

Foi utilizado um eletrodo auxiliar composto por uma espiral de platina, um eletrodo

de referência calomelano (cloreto mercurioso) e um eletrodo de trabalho Pb (Figura 20).

O eletrodo de chumbo continha uma área de seção transversal de $0,1056 \text{ cm}^2$ embutido em um tubo de vidro tipo pyrex com resina epóxi.

A solução utilizada para as análises voltamétricas foi a mesma utilizada no reator.

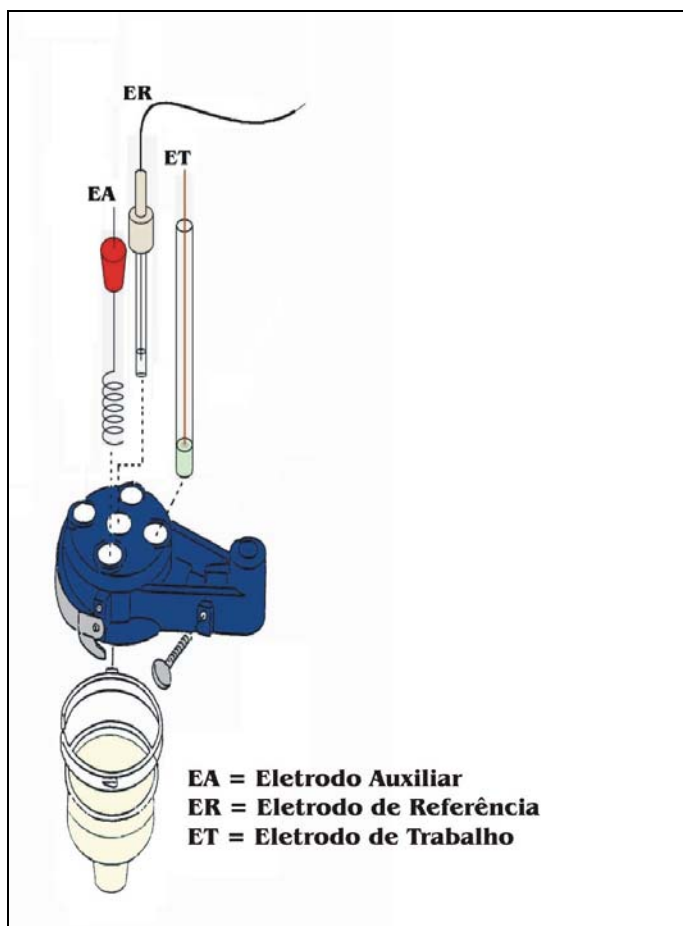


Figura 20 – Representação esquemática da célula usada para estudo voltamétrico

3.4.7 Medida da porosidade do solo

Segundo a equação 11 a porosidade obtida foi de 0,46. A memória de cálculo é apresentada no 7. Anexo 1.

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_T} = 1 - \frac{V_s}{V_T} = 1 - \frac{m_s}{\rho_s \cdot V_T} = 1 - 0,5394 = 0,461$$

$$\varepsilon = 0,461$$
[11]

3.5. TRATAMENTO PRELIMINAR DOS DADOS

- *Determinação do coeficiente de transporte de massa através da distribuição da concentração em função do tempo*

O sistema estudado pode ser considerado como sendo um reator eletrolítico de batelada com um volume constante de eletrólito (V_T). A concentração do íon estudado irá decair de $C(0)$, concentração inicial, até um valor $C(t)$, isto é, a concentração em um determinado tempo. A taxa da variação da concentração do íon é dada pela equação 12 (PLETCHER e WALSH, 1990) assumindo que a cinética da reação é de primeira ordem.

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t)$$
[12]

sendo k a constante de velocidade da reação.

Um balanço de massa no reator pode ser escrito relacionando $dC(t)/dt$ com a corrente (I) da célula como mostra a equação 13:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{nFV_T}$$
[13]

onde:

$I(t)$ = corrente instantânea no tempo t

n = número de elétrons envolvidos

F = constante de Faraday

V_T = volume do eletrólito

Considerando a reação controlada pelo transporte de massa e pela definição de coeficiente de transporte de massa, k_m , tem-se a equação 14:

$$I(t) = i_{\text{lim}} = k_m A n F C(t) \quad [14]$$

onde:

A = área do eletrodo (m^2)

i_{lim} = densidade de corrente limite (A/m^2)

Substituindo a Equação 14 na equação 13 e integrando tem-se:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m A}{V_T} t\right) \quad [15]$$

A equação 15 descreve a concentração do reagente como uma função do tempo da reação eletroquímica.

Substituindo o volume do eletrólito em função do tempo pode-se trabalhar com a vazão volumétrica, como mostra a equação [16],

$$Q = \vec{V} \cdot A \quad [16]$$

Onde:

\vec{V} = Velocidade do eletrólito ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

A = área do catodo (m^2).

O coeficiente de transporte de massa pode ser determinado através da seguinte equação [17], que foi obtida através da substituição da equação [16], na equação [15]:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{Q}\right) \quad [17]$$

Onde:

Q = vazão (m^3/s)

$C(t)$ = concentração em um determinado tempo (gmol.m^{-3})

$C(0)$ = concentração inicial (gmol.m^{-3})

A = área do catodo (m^2)

K_m = coeficiente de transporte de massa (m/s)

A migração iônica é o movimento das espécies químicas carregadas em relação ao movimento do fluido. Os anions (íons carregados negativamente) são movidos para o anodo (eletrodo positivo) e os cátions (íons carregados positivamente) são movidos para o catodo (eletrodo negativo). A mobilidade iônica e a velocidade dos íons é definida respectivamente por [18] e [19] (Alshawabkeh 1999):

$$u_i^\circ = \varepsilon \cdot \tau \cdot u_i = \frac{D_i^\circ \cdot z_i \cdot F}{R \cdot T} \quad [18]$$

$$v = (\varepsilon \cdot u_i^\circ \cdot \tau + k_e) \cdot \nabla(-\phi) \quad [19]$$

onde: u_i° = molibildade iônica efetiva das espécies ($\text{m}^2/\text{V.s}$)

ε = porosidade do solo

τ = tortuosidade

u_i = mobilidade iônica da espécie ($\text{m}^2/\text{V.s}$)

D_i° = coeficiente de difusividade (m^2/s)

F = constante Faraday = 96485 (Coulomb)

z_i = carga das espécies

R = constante dos gases = 8,314 (J/mol.K)

T = temperatura (K)

v = velocidade de transporte dos íons (m/s)

k_e = coeficiente de condutividade eletroosmótica ($\text{m}^2/\text{V.s}$)

$\nabla\phi$ = potência do campo elétrico (V)

O tempo exigido para a remediação pode ser estimado por [20] (Alshawabkeh

1999):

$$t = \frac{L}{(\varepsilon . u_i^{\circ} . \tau + k_e) . \nabla(-\phi)} \quad [20]$$

Onde: t = tempo estimado para remediar (s)

L = distância entre os eletrodos (m)

ε = porosidade do solo (adimensional)

u_i° = molibidade iônica efetiva das espécies ($\text{m}^2/\text{V.s}$)

τ = tortuosidade (adimensional), foi admitido o valor de 0,3, de acordo com Alshawabkeh et al. 1999.

$\nabla\phi$ = potência do campo elétrico (V)

CAPÍTULO 4

- RESULTADOS E DISCUSSÃO -

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. AVALIAÇÃO DA RETENÇÃO DE CHUMBO PELA AREIA

Conforme, descrito no item 3.4 foram realizadas coletas da solução e feita medidas de concentração, conforme pode ser verificado na Tabela 8 e Figura 21.

Tabela 8 – Resultados da concentração de chumbo x tempo
(retenção de chumbo pela areia)

Tempo (h)	Concentração (ppm)
0	5000
1	4910
2	4903
3	4890
4	4870
5	4805
6	4680
22	4604
31	4580
47,5	4573
55,5	4570
70	4565
73,5	4566

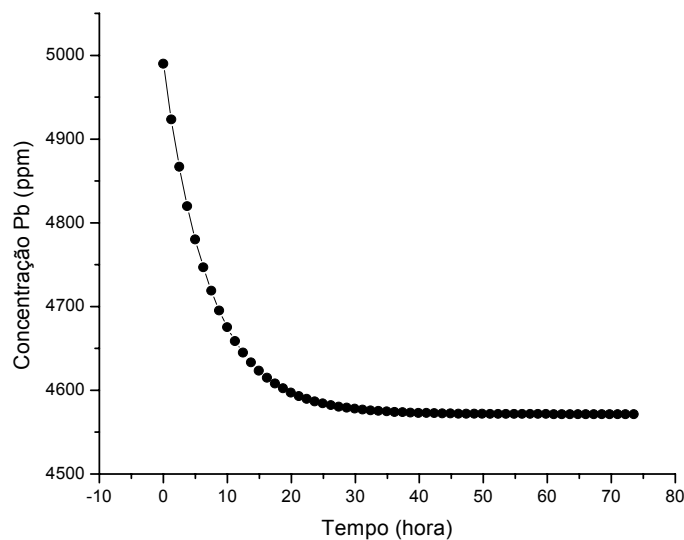


Figura 21 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo
(retenção de chumbo pela areia)

Pelo comportamento da curva da Figura 21 observa-se que há uma estabilidade da areia após 24 horas. Portanto esta condição foi utilizada para o início da aplicação de potencial e levantamento de medidas.

Após 73 h e 30 min, foi realizada a análise na areia e verificada uma retenção de 434 ppm de chumbo. Isto muito provavelmente ocorreu, devido ao chumbo ter reagido com elementos presentes nesta areia. Estes elementos são provenientes dos resíduos do processo de tratamento (HCl e H₂SO₄), descritos no item 3.1.

4.2. OPERAÇÃO GALVANOSTÁTICA DO REATOR ELETROQUÍMICO

Com uma concentração inicial de 3500 ppm de chumbo, densidade de corrente de 0,2 mA/cm² e com uma bomba peristáltica foi feita a circulação de NaNO₃ 0,5 M a 20 mL/h pela câmara.

Foi feita a verificação do comportamento dos seguintes parâmetros envolvidos neste experimento: potencial, pH e concentração. Na Tabela 9 e Figura 22 pode ser avaliado o comportamento do potencial em relação ao tempo.

Tabela 9 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 3500 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Potencial (mV)						
	Grafite	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Chumbo
0,00	243	255	240	274	273	280	300
25,33	140	205	232	256	260	274	313
47,25	108	172	238	256	297	315	348
73,50	111	248	282	287	316	323	395
97,33	128	241	268	282	314	321	410
120,67	100	176	199	228	314	370	391
143,75	132	158	189	224	226	366	396
167,42	110	214	215	234	232	313	370
192,50	82	154	172	212	242	393	390
216,42	105	139	176	210	240	370	364
239,5	112	123	164	204	241	357	358
263,58	102	129	155	200	242	350	351
287,50	80	110	146	187	235	325	327
312,00	85	108	155	181	224	335	334
335,25	115	158	141	168	227	352	351
360,33	47	99	77	130	223	355	350

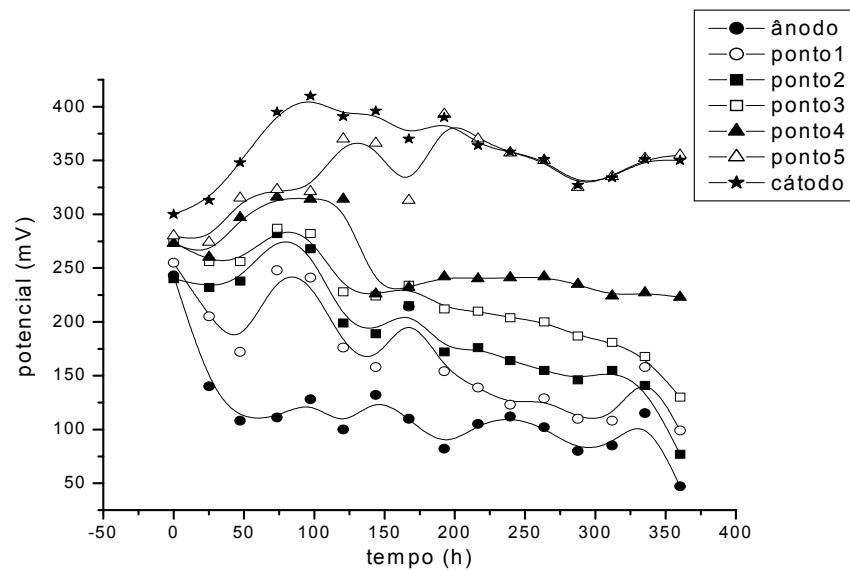


Figura 22 - Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 3500 ppm de chumbo em solução)

Nota-se uma queda contínua do potencial para zona anódica enquanto que na zona próxima à região catódica há um aumento do potencial. Uma vez que o potencial depende da concentração das espécies iônicas e do pH e que o pH se mantém relativamente estável após o quinto dia, conforme apresentado na Figura 23 pode-se considerar que a variação do potencial está relacionada, basicamente, à variação da concentração do íon chumbo em solução. Tem-se, portanto, uma indicação do aumento significativo da concentração do chumbo na solução na região próxima ao cátodo seguido por uma redução da mesma na região próxima ao ânodo. Este comportamento evidencia o efeito da migração na remediação eletrocinética do chumbo no solo utilizado. Uma outra justificativa para este comportamento é o fato de poder estar havendo polarização nos eletrodos, gerando necessidade de maiores potenciais para manter a corrente constante.

O comportamento do pH, ao longo do reator, pode ser observado através da Figura 23, cujos dados estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 3500 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	pH						Chumbo (catodo)
	Grafite (anodo)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	
0	5	5	5	5	5	5	5
25,33	2	5	6	6	7	7	11
47,25	1	3	5	6	6	12	13
73,50	1	2	4	4	6	12	13
97,33	1	2	3	4	12	12	13
120,67	1	2	3	7	12	13	14
143,75	1	2	2	11	13	13	14
167,42	1	2	2	11	13	13	14
192,5	1	1	2	4	13	13	14
216,42	1	1	1	3	12	13	14
239,5	1	1	2	3	11	13	14
263,58	1	1	2	3	11	13	14
287,5	1	1	2	3	11	13	14
312	1	1	2	3	12	13	14
335,25	1	1	2	3	11	13	14
360,33	1	2	2	3	12	13	14

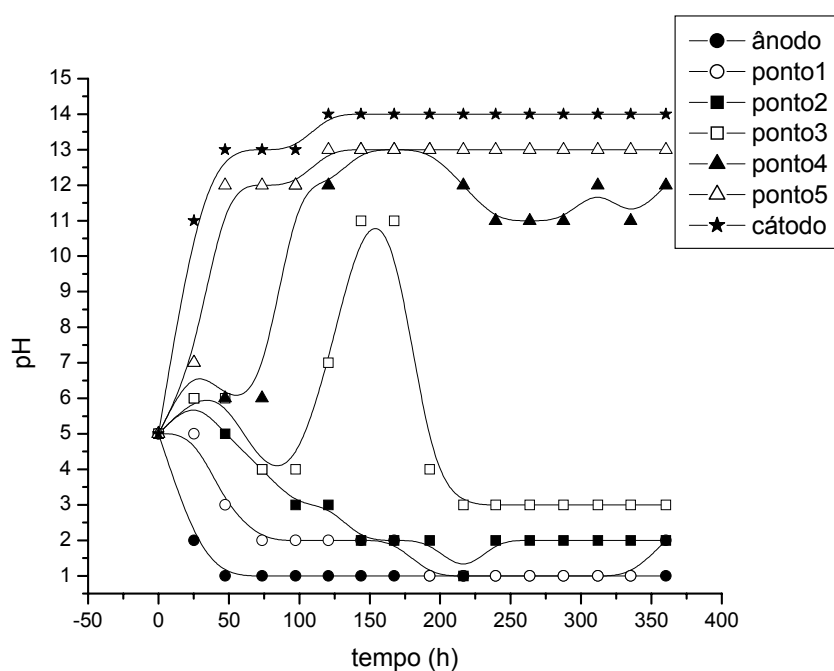


Figura 23 - Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 3500 ppm de chumbo em solução)

Conforme pode ser analisado na Figura 23, o ponto 3 corresponde à região central do reator, apresenta um comportamento diferenciado em relação aos demais pontos do reator. Nesta região ocorreu, possivelmente, o encontro da frente ácida proveniente do anodo, com a alcalina vinda do catodo. A frente ácida predominou no processo.

Simultaneamente, foi feita a análise da concentração do chumbo nas câmaras anódica e catódica, ao longo do tempo. Este comportamento pode ser verificado na Tabela 11 e na Figura 24.

Tabela 11 - Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 3500 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Concentração (ppm)	
	Grafite (anodo)	Chumbo (catodo)
0	3415	3415
25,33	1002	82
47,25	767,5	52,5
73,50	295	42
97,33	316	18
120,67	261	12
143,75	213	18
167,42	381	10,5
192,5	445	23,5
216,42	572	16,5
239,5	721	58,5
263,58	920,5	70,5
287,5	762,5	36
312	733,5	30,5
335,25	643,5	36
360,33	732,5	25,5
final	950	850

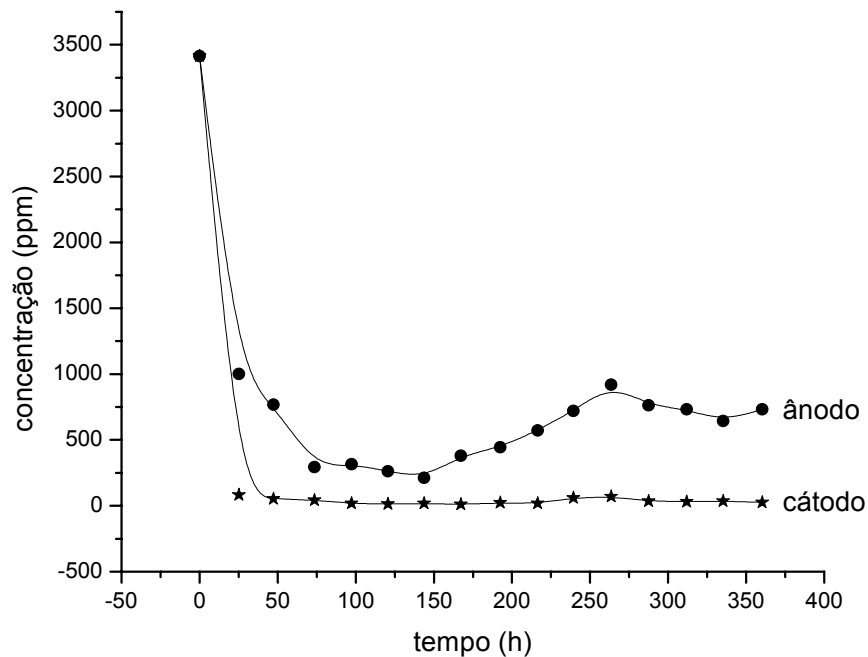


Figura 24 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 3500 ppm de chumbo em solução)

Na Figura 24, observa-se que após 25 horas de operação há uma redução brusca da concentração de chumbo em solução nas câmaras catódica e anódica. A reação na zona catódica é acompanhada inicialmente da formação de um precipitado, verificado visualmente, sendo consequência do alto valor de pH atingido, cerca de 14. Baseado no Diagrama de Pourbaix (Figura 2), na faixa de pH entre 13 e 14 tem-se a formação de PbO , PbO_2 e Pb_3O_4 que precipitam. A variação do pH é decorrente de reações da hidrólise da água, conforme explicado no item 2.3.1.1.

Já na câmara anódica, cujo pH se mantém em torno de 1, a redução na concentração do chumbo deve-se, certamente, a sua migração para o cátodo.

Com o objetivo de verificar a possibilidade de mudanças no comportamento do sistema chumbo/areia, foi feita uma nova análise do perfil da concentração do íon Pb, aumentando a concentração inicial para 5000 ppm de chumbo e mantendo as mesmas

condições utilizadas para a análise de 3500 ppm de Pb.

4.2.1 Análise galvanostática do reator eletrocinético

A fim de verificar o comportamento deste sistema chumbo/solo, foi utilizada uma concentração inicial de 5000 ppm de chumbo e aplicada uma densidade de corrente de 0,2 mA/cm². As demais condições foram mantidas conforme mencionado no item 4.2.

Foi obtida a concentração de chumbo em função do tempo como pode ser observado na Figura 25 através dos dados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	CÁTODO (chumbo)			ÂNODO (grafite)		
	Concentração (ppm)	Absorbância	Transmitância (%)	Concentração (ppm)	Absorbância	Transmitância (%)
0	5050	0,151	70,8	5050	0,151	70,8
24,25	246,6	0,105	78,7	4426	0,264	54,5
48,5	307,9	0,155	70,0	4782	0,294	51,0
72,08	299,3	0,148	71,2	4892	0,302	49,9
96,0	321,4	0,166	68,3	4255	0,250	56,4
120,5	277,3	0,130	74,4	5000	0,382	41,7
143,83	332,4	0,175	67,4	4800	0,319	48,0

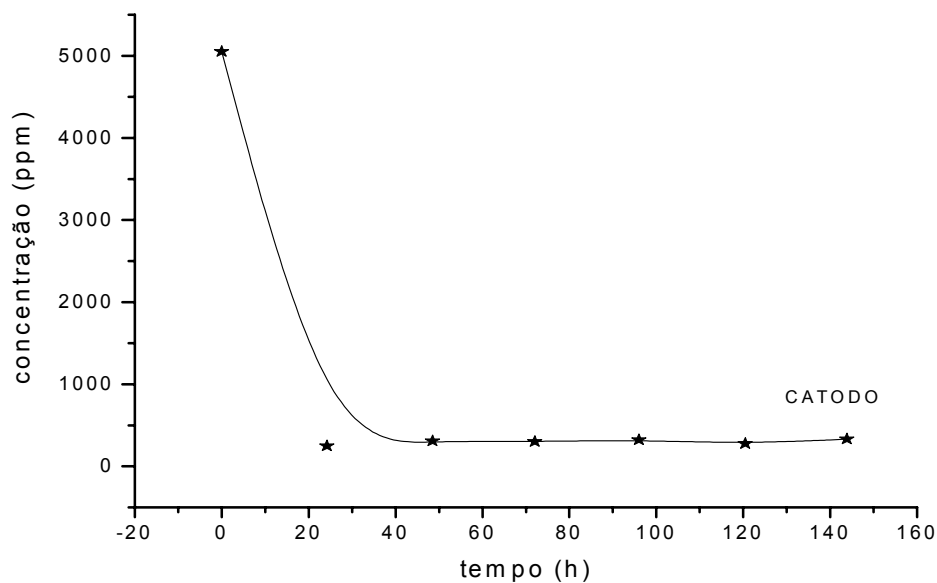


Figura 25 - Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento

($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Observa-se que, após cerca de 24 horas já há uma estabilização da concentração de Pb^{++} em solução na câmara catódica. Portanto para análise desta Figura 25 e de outras figuras relacionadas à concentração será definido taxa média da redução do íon chumbo, sendo a diferença entre a concentração inicial e a concentração até o ponto de estabilização da solução contendo chumbo, no tempo que leva para estabilizar em um determinado volume. Foi considerado a concentração inicial de chumbo de 4500 ppm, pois deve-se levar em conta a retenção do chumbo na areia, a qual foi de 434 ppm (conforme visto no item 4.1). Para esta condição galvanostática a taxa de remediação média é de 125 ppm/h.dm^3 para um tempo de estabilização de 24 horas. Já na câmara anódica a concentração permaneceu alta devido a ocorrência de reações paralelas. Nas mesmas condições experimentais foi medido o potencial ao longo do tempo, conforme pode ser verificado na Tabela 13 e Figura 26.

Tabela 13 - Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento

(i = 0,2 mA/cm² e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Potencial (mV)						Chumbo (catodo)
	Grafite (anodo)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	
0	351	350	342	347	346	345	354
28	299	308	313	315	309	308	368
48,2	333	341	349	356	358	363	428
72,7	349	348	353	360	355	383	427
98	342	344	348	353	343	382	414
121	340	339	345	350	350	380	395
145	360	361	362	369	365	389	404
169,5	360	359	358	359	357	367	376
192,7	333	332	335	345	354	368	371
216,5	328	331	335	343	383	380	392
241,5	262	263	270	283	360	361	350
359	170	236	270	256	355	350	345
pH	1						13

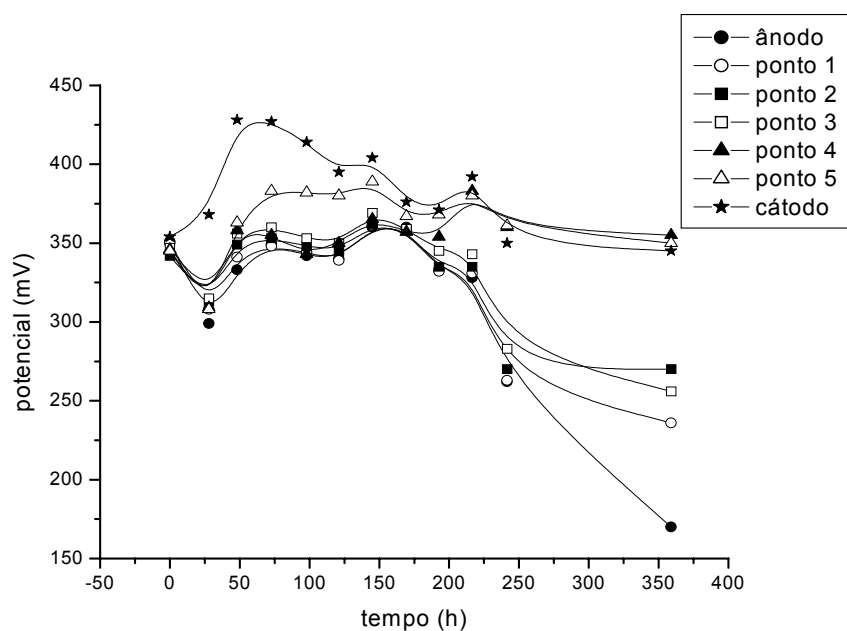


Figura 26 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento

(i = 0,2 mA/cm² e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Na câmara catódica houve a formação de bolhas (geração de oxigênio), decorrente de reações paralelas. Nesta câmara ocorreu a formação de chumbo precipitado decorrente do alto valor de pH atingido, $\text{pH}=13$.

Pela análise dos resultados obtidos para esta condição de processo (5000 ppm de chumbo), verificou-se um mesmo comportamento observado no caso de 3500 ppm de chumbo.

Desta forma, conclui-se sobre a viabilidade de utilização de solução de 5000 ppm de chumbo na continuidade deste trabalho, sem comprometimento das análises dos resultados obtidos até então.

4.3. OPERAÇÃO POTENCIOSTÁTICA DO REATOR ELETROCINÉTICO

Depois de verificado o comportamento do chumbo com aplicação galvanostática, foi realizado o mesmo procedimento porém de forma potencioestática. Em ambas aplicações (galvanostática e potencioestática) foram mantidas as mesmas condições conforme mencionado no item 4.2.1. Nesta operação potencioestática foi aplicado um potencial de 10 V e a corrente obtida foi de $0,01 \text{ mA/cm}^2$. Nesta operação foi adicionado ácido acético na câmara catódica.

Com estas condições, foram feitas as medidas do potencial ao longo do tempo. Os resultados podem ser analisados através da Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento
(E = 10 V e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Potencial (mV)						Chumbo (catodo)
	Grafite (anodo)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	
0	379	406	411	416	430	444	405
1	45	75	160	176	183	173	70
15,67	15	62	178	227	263	193	185
20	0,04	28	117	190	232	243	250
23,67	10	29	127	200	222	249	144
39,67	49	51	73	142	190	190	163
41,5	54	53	76	110	132	156	150
45,5	61	64	76	132	147	148	151
61,5	65	68	83	103	137	147	131
65,5	42	69	97	115	146	156	142

Na Figura 27 pode ser verificado que nas 10 horas iniciais ocorreu maior variação do potencial, possivelmente, devido a diminuição da concentração de chumbo (verificar na Figura 29). Adições esporádicas de ácido acético foram feitas para a despolarização do catodo, ou seja, neutralização dos íons hidroxila: $(\text{CH}_3\text{COO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+)$.

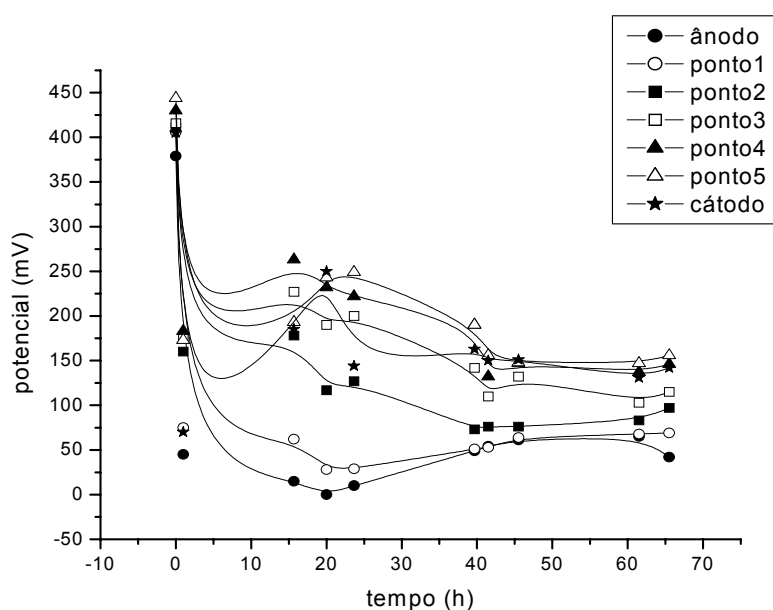


Figura 27 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento

(E = 10 V e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Também foi medido o pH em todos os pontos do reator ao longo do tempo, conforme pode ser verificado na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

(E = 10 V e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	pH						
	Grafite (anodo)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Chumbo (catodo)
0	5	5	5	5	5	5	5
1	2	6	6	7	6	7	4
15,67	2	2	6	6	7	9	12
20	4	2	5	6	7	7	12
23,67	2	2	6	6	6	7	10
39,67	2,5	3	4	6	6	7	9
41,5	2	3	4	6	6	6	10
45,5	2,5	4	4	6	6,5	6,5	11
61,5	3	3,5	4	6	7	6	9
65,5	3	5	6	6	6	6	9

A Figura 28 mostrou que o comportamento do pH foi praticamente constante ao longo do tempo para seus respectivos pontos, com exceção da câmara catódica. Entretanto, observa-se que da região do ponto 3 até o catodo, a solução está na faixa de pH da região de estabilidade do PbO indicando precipitação, conforme o diagrama de Pourbaix, apresentado na Figura 2.

O perfil obtido para o pH (Figura 28) é um indicativo de que a variação de potencial, medido ao longo do reator, pode estar sob influência de redução da concentração do íon chumbo na solução por precipitação.

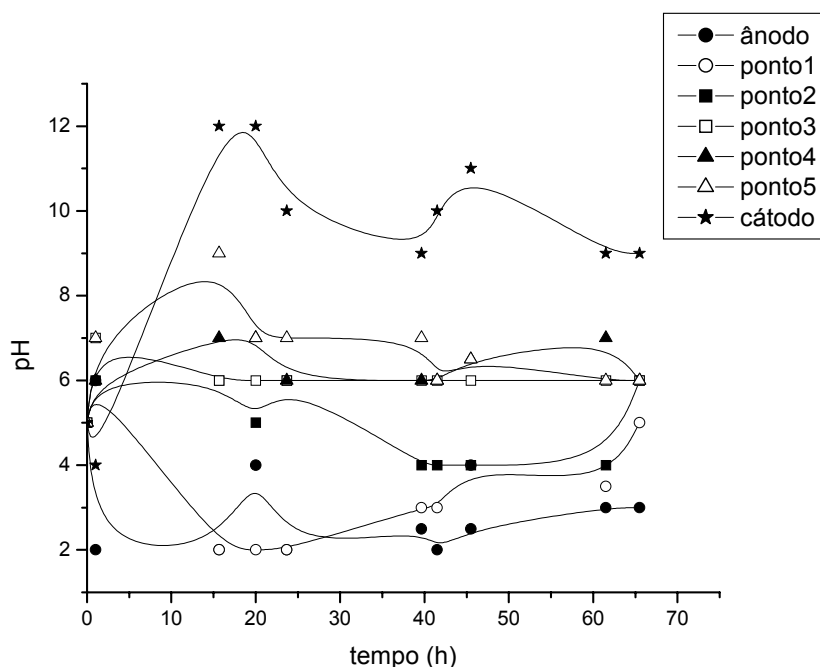


Figura 28 –Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

(E = 10 V e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

A Tabela 16 mostra os valores obtidos para a concentração de chumbo com o decorrer do tempo e a Figura 29 demonstrou a diminuição da concentração de chumbo ao longo do tempo. A partir de 15 horas a concentração de chumbo em solução foi praticamente estável, sendo aproximadamente de 30 ppm.

Numa comparação com o resultado obtido para a condição de corrente constante, apresentado na Figura 24, observa-se que, mesmo com maior densidade de corrente aplicada ($i = 0,2 \text{ mA/cm}^2$), a condição de corrente constante necessita de um tempo bem maior para reduzir a concentração do íon Pb^{++} em solução. Na condição potencioestática, obtém-se uma redução da concentração do íon chumbo, em solução, nas câmaras (anódica e catódica) para valores da ordem de 30 ppm em cerca de 15 horas (Figura 29) contra 24 horas para o caso de condição galvanostática (Figura 24 e Figura 25). Este resultado indica que, em processo galvanostático, quando se aplicam maiores valores de densidade de corrente e, portanto, maior campo elétrico, o processo de precipitação dos íons fica retardado melhorando as condições para migração e remediação dos contaminantes metálicos.

Tabela 16 – Resultados da concentração de chumbo nas câmaras x tempo de tratamento
($E = 10 \text{ V}$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Concentração (ppm)	
	Grafite (anodo)	Chumbo (catodo)
0	5000	5000
1	326	848
15,67	126,5	31,7
20	-	-
23,67	41,6	120,9
39,67	24,4	69,5
41,5	14,5	43,4
45,5	14,41	31,6
61,5	15,4	23,5
65,5	41,6	31,6

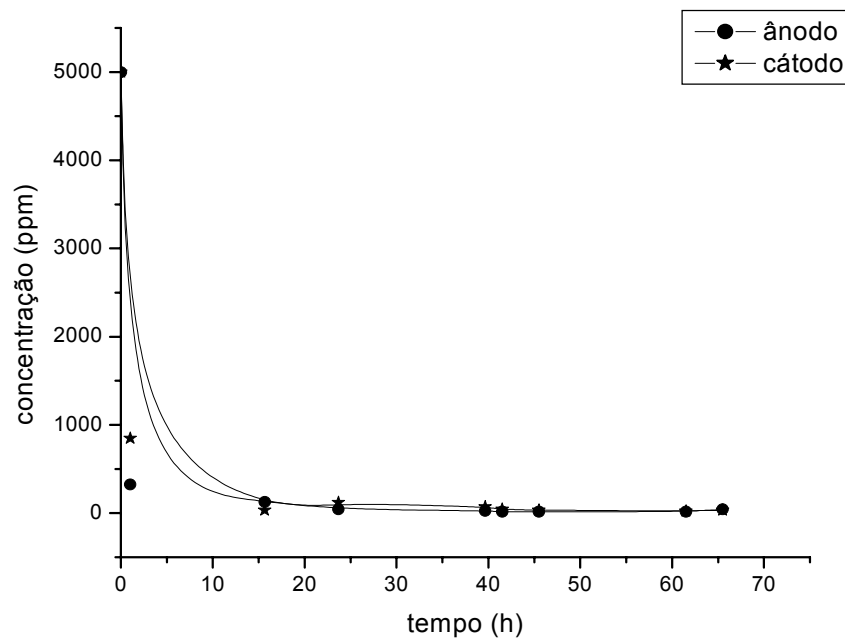


Figura 29 – Gráfico concentração de chumbo nas câmaras x tempo de tratamento

(E = 10 V e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Para o caso de aplicação de campo foi obtida uma taxa de remediação média de 250 ppm/h.dm³ com relação ao tempo de estabilização, o qual foi de 12 horas.

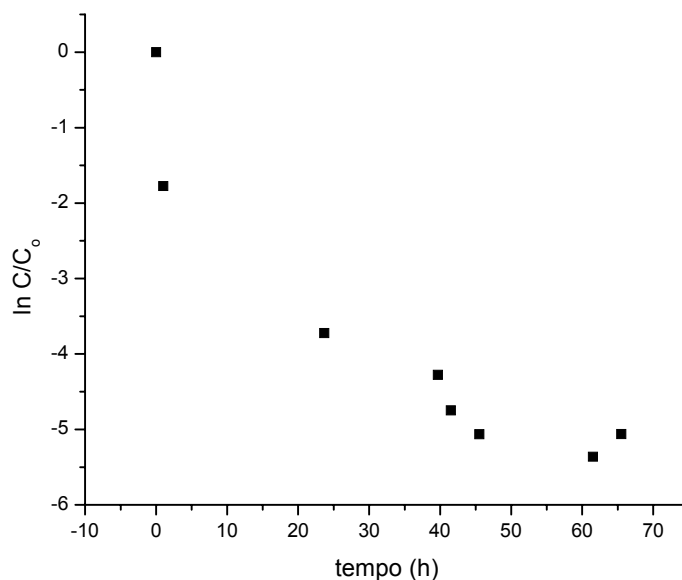
4.4. RESULTADOS DOS PARÂMETROS ENVOLVIDOS NA REMEDIAÇÃO ELETROCINÉTICA

- Determinação de K_m no reator:

Para calcular o coeficiente de transporte de massa, a curva de concentração do íon chumbo ao longo do tempo de tratamento foi linearizada empregando-se a equação 15 que resulta na Figura 30 e cujos valores são apresentados na Tabela 17. A memória de cálculo da obtenção destes resultados encontra-se no 7. Anexo 1.

Tabela 17 - $(\ln C/C_0) \times$ tempo

Tempo (h)	$\ln C/C_0$
0	0
1	-1,7743
15,67	-5,0609
23,67	-3,7222
39,67	-4,2759
41,50	-4,7467
45,50	-5,0640
61,50	-5,3602
65,50	-5,0604

Figura 30 - $\ln\left[\frac{C(t)}{C_0}\right]$ em função do tempo para o íon chumbo

- Determinação de K_m através da voltametria::

O valor de K_m também foi obtido através da técnica voltamétrica, anteriormente apresentada, como mostra a Figura 31. O valor do coeficiente de transporte de massa obtido por essa técnica está apresentado na tabela a seguir.

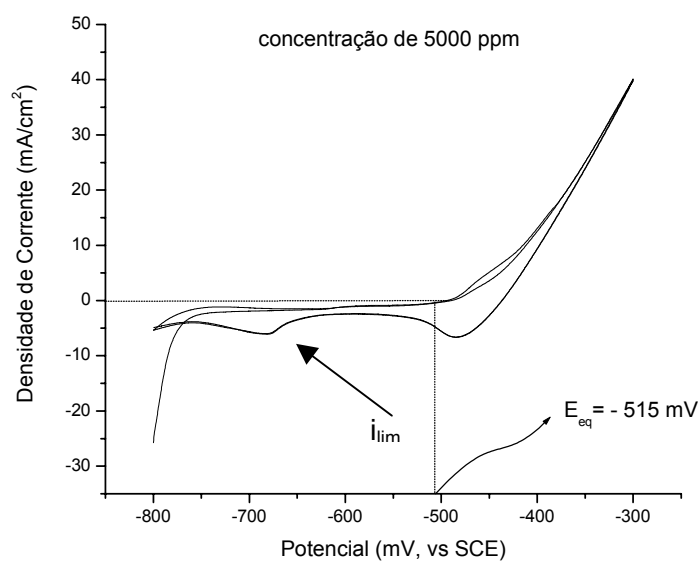


Figura 31 - Gráfico densidade de corrente x potencial aplicado à célula de teste (velocidade de varredura 10 mV/s, a 25 °C com 5000 ppm de chumbo em solução)

A Tabela 18 apresenta os parâmetros envolvidos no processo de remediação eletrocinética.

Tabela 18 – Tabela contendo os parâmetros operacionais

Parâmetros	valores
K_m (linearização)	$3,92 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$
K_m (voltametria)	$1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$
Mobilidade iônica	$1,56 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V.s}$
Porosidade	0,46
Velocidade dos íons (experimental)	$3,15 \cdot 10^{-7} - 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$
Velocidade dos íons (teórica)	$2,87 \cdot 10^{-7} - 1,97 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$
Tempo experimental	7 – 9 dias
Tempo teórico	7 – 10 dias

O valor do coeficiente de transporte de massa obtido pela linearização através da equação 15 é igual a $3,92 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$, portanto é aproximadamente 3,5 vezes menor que o obtido através da técnica de voltametria, igual a $1,39 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$. Estes valores estão de

acordo com os encontrados na literatura [SCHULTZ, 2003]. A diferença entre os valores de K_m obtidos provavelmente se deve ao fato do íon chumbo ter maior mobilidade em um eletrólito do que no sistema eletrólito/areia. Por esta razão o valor de K_m obtido pela voltametria tende a ser maior do que o obtido no reator.

A mobilidade iônica obtida, de $1,56 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V.s}$, está em acordo com valores descritos na literatura (ALSHAWABKEH et al, 1999) para sistemas que leva em consideração condições próximas às utilizadas neste trabalho.

A velocidade dos íons (teórica) foi menor do que a velocidade dos íons (experimental), devido a porosidade teórica utilizada ($\varepsilon=0,4$) ser menor que a porosidade experimental ($\varepsilon=0,46$).

O tempo estimado para o processo de remediação, tanto o teórico quanto o experimental, apresentam valores superiores em relação ao obtido na prática, uma vez que a fórmula utilizada para obtenção do tempo não leva em consideração o fluxo eletroosmótico.

4.5. ANÁLISE DE RESULTADOS COM E SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL COM FLUXO DE ELETRÓLITO SUPORTE

Para o desenvolvimento desta análise, optou-se por substituir o anodo de grafite por um de aço-inox 304 a fim de reduzir problemas de vazamento do reator pelo desgaste do anodo de grafite.

Desta forma, otimizou-se o procedimento experimental, devido à necessidade de suspensão do experimento por vazamento no anodo.

Foi feito um experimento com aplicação de campo e posteriormente este experimento foi repetido, porém sem aplicação de campo, com o objetivo de verificar a influência do fluxo de eletrólito na remoção de chumbo.

4.5.1 Experimento com aplicação de potencial

Para o desenvolvimento do experimento com aplicação de potencial de 10V e corrente obtida de $0,01 \text{ mA/cm}^2$ foram utilizadas as mesmas condições que no item 4.3. Neste experimento foi substituído o eletrodo de grafite por aço inox 304 na câmara anódica, já na câmara catódica permaneceu o eletrodo de chumbo. E, também foram instalados tubos porosos nos orifícios do reator para facilitar a coleta da solução contaminada.

A Tabela 19 mostra o comportamento do potencial ao longo do tempo para as condições citadas acima e a Figura 32 representa este comportamento.

Tabela 19 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento (com circulação de nitrato de sódio e aplicação de potencial com $E = 10 \text{ V}$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Potencial						Chumbo (catodo)
	Aço-inox (anodo)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	
0	87	87	88	87	88	88	87
4,5	28	84	81	87	84	84	277
10,5	20	60	120	102	107	113	424
23,33	29	64	83	94	204	216	346
29,16	40	19	115	152	198	213	337
33,66	19	49	52	66	89	309	295
48,66	42	10	38	54	195	228	267
52,16	255	180	113	50	203	188	234
57,41	130	87	64	25	100	196	228
71,76	163	108	89	28	-71	-208	-241
76,76	27	43	46	9	-59	-129	-295
79,76	28						-98

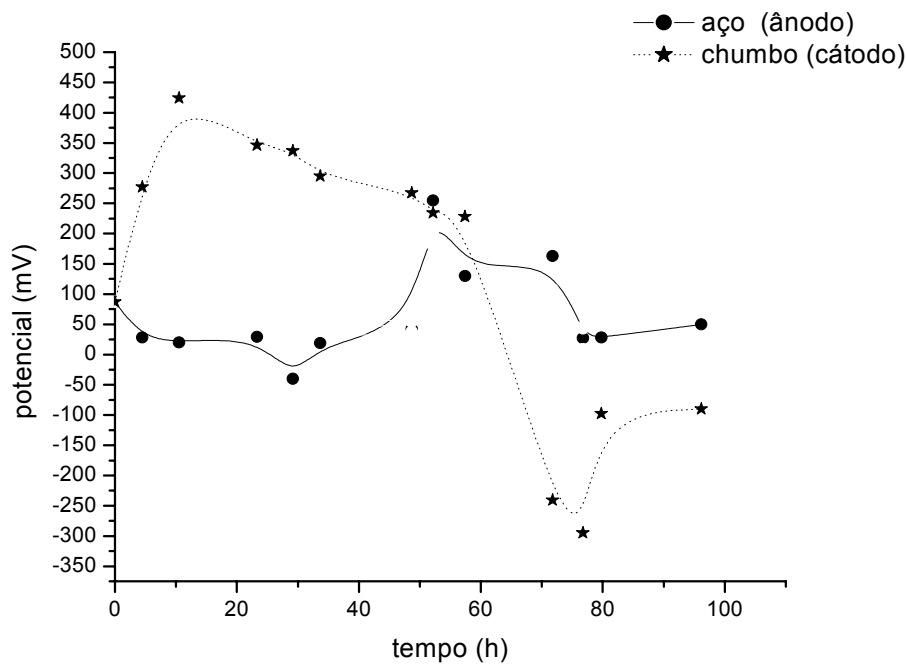


Figura 32 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento (com aplicação de nitrato de sódio e aplicação de potencial com $E = 10\text{ V}$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Observa-se um deslocamento inicial do potencial interno no reator (Figura 32), para valores mais positivos, a medida que se aproxima do eletrodo de chumbo (catodo).

Este comportamento está relacionado à polarização inicial do reator e se mantém durante, aproximadamente, as primeiras 45 horas de operação. Após este tempo, tem início a uma fase em que o potencial varia de forma irregular, porém, tendendo para valores mais negativos.

A Tabela 20 mostra os dados obtidos do valor de pH ao longo do tempo com o seu respectivo gráfico correspondente a Figura 33. A Figura 34 representa o gráfico em três dimensões correspondente a Figura 33.

O ponto em que se define a transição do comportamento do potencial, coincide com a ocorrência de um pico na curva de variação do pH. Este comportamento,

observado na Figura 33 e Figura 34 está relacionado ao movimento de uma frente ácida do anodo em direção ao catodo.

Tabela 20 - Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento
(com circulação de nitrato de sódio e com aplicação de campo com $E = 10\text{ V}$ e
concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
0	3	3	3	3	3
4,5	2	2	2,5	2,5	3
10,5	2	3	3	3	3
23,33	1	3	4	4	12
29,16	1	2	3	5	12
33,66	1	1	2	5	12
48,66	1	1	1	9	14 *
52,16	1	2	1	2	13
57,41	1	2	1	1	13
71,76	1	1	1	1	13 *
76,76	1	2	1	1	5

- =nestes pontos foi injetado ácido acético

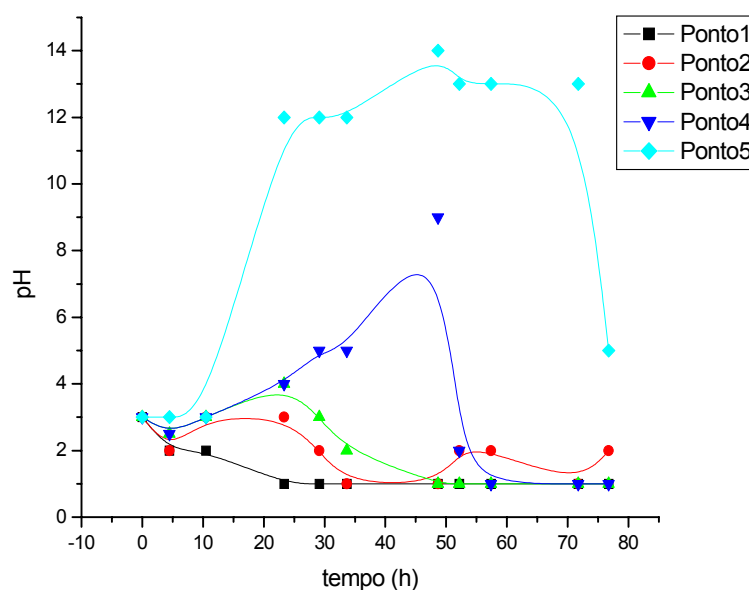


Figura 33 – Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

(com circulação de nitrato de sódio e com aplicação de campo com $E = 10V$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

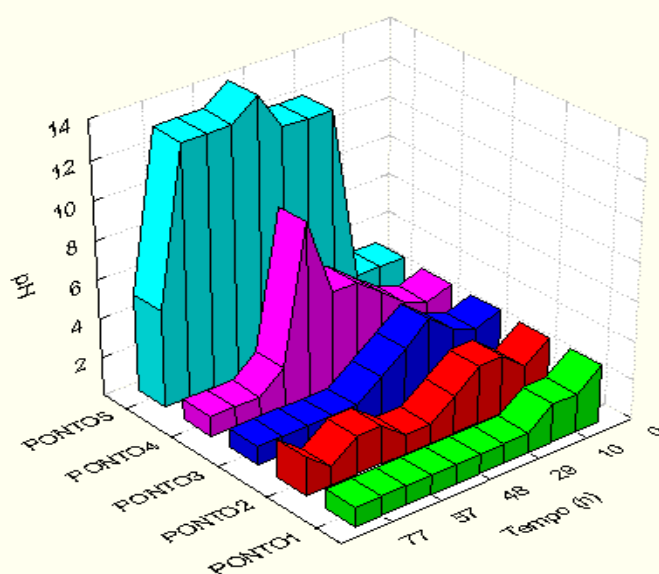


Figura 34 – Gráfico em 3 D do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

(com circulação de nitrato de sódio e com aplicação de campo com $E = 10 V$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Observa-se que, nas primeiras 24 horas, o pH no ponto 1 (região próxima ao anodo) apresenta uma diminuição de valor atingindo aproximadamente 1, enquanto que no ponto 5 (região próxima ao catodo) o pH tende para valores de até 14 (Figura 33).

Após um período de 45 horas de processo (Figura 33), inicia-se a redução do pH. No caso da região do catodo (ponto 5), a redução do pH ocorre de forma brusca gerando um pico. Isto ocorreu muito provavelmente devido à injeção de ácido acético na câmara catódica para remover o óxido formado na superfície. Enquanto que no anodo o pH se mantém, praticamente, estável num valor de cerca de 1.

A medida que se aproxima do anodo o pico de inversão do pH ocorre para menores tempo. Este comportamento é característico do movimento da frente ácida (H^+) gerada no anodo.

Com relação à variação de pH, para valores bem mais elevados, no ponto 5 (região próxima ao catodo), que os obtidos quando se utilizou anodo de grafite, pode-se considerar como causa um menor sobrepotencial de evolução de oxigênio no aço inox 304 em relação ao grafite.

A Tabela 21 mostra os dados obtidos da concentração de chumbo ao longo do tempo para as condições determinadas com o seu respectivo gráfico Figura 35. A Figura 36 representa o gráfico em três dimensões correspondente a Figura 35. Os picos da Figura 35 podem estar associados a possível dessorção do chumbo da areia em função da variação de pH, além da precipitação e migração do chumbo.

Tabela 21 – Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento
(com circulação de nitrato de sódio e com aplicação de campo com $E = 10\text{ V}$ e
concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
0	5000	5000	5000	5000	5000
4,5	450	75	20	50	60
10,5	1250	75	10	75	125
23,33	195	865	560	105	5
29,16	10	370	1720	745	45
33,66	10	30	1090	1980	130
48,66	40	815	310	875	80
52,16	25	285	540	650	40
57,41	15	30	795	1370	110
71,76	150	250	660	795	550
	100	150	450	1080	795

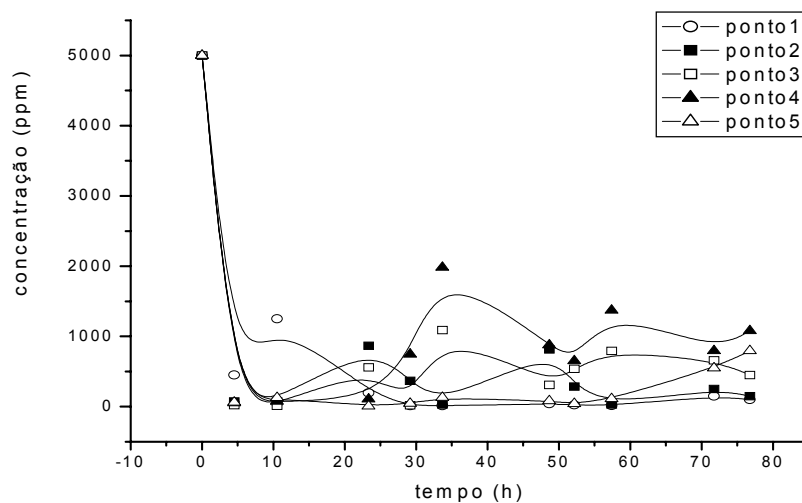


Figura 35 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento
(com circulação de nitrato de sódio e com aplicação de campo com $E = 10\text{ V}$ e
concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em
solução)

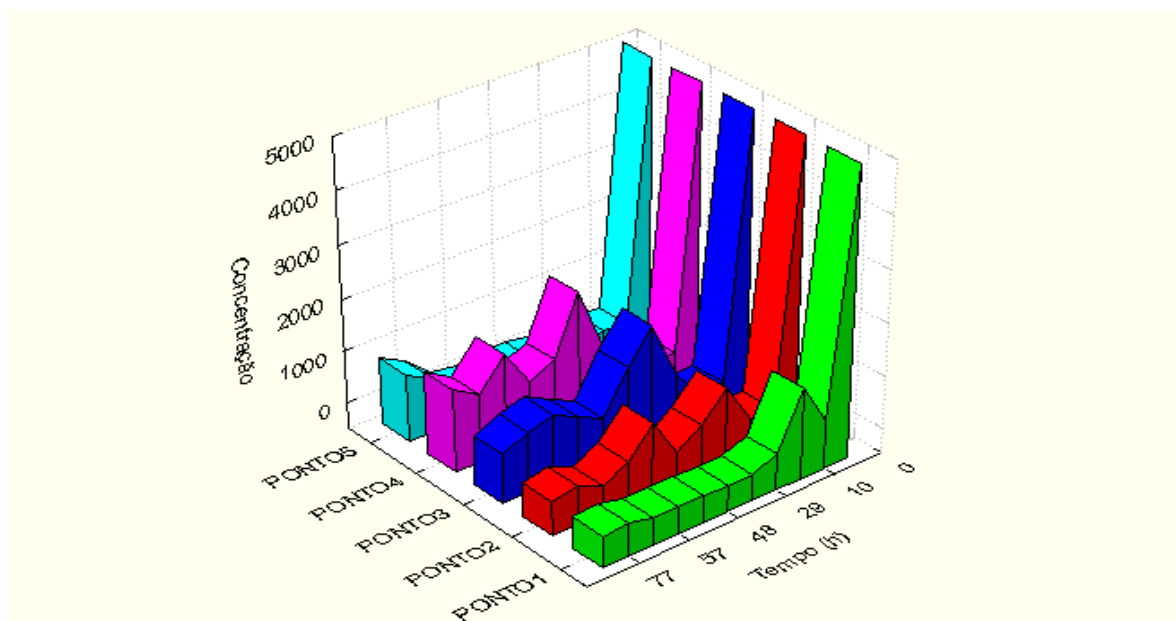


Figura 36 - Gráfico em 3 D da concentração de chumbo x tempo de tratamento (com circulação de nitrato de sódio e com aplicação de campo com $E = 10\text{ V}$ e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Quando se analisa o perfil de concentração, tem-se que levar em consideração dois fenômenos que ocorrem de forma concorrente: precipitação do íon chumbo pela variação do pH e migração do mesmo para a região do catodo.

Como a solução inicial tem um pH igual a 6, tem-se um processo de precipitação do íon chumbo (o qual pode ser verificado visualmente) com formação de espécies do tipo PbO , conforme pode ser confirmado na Figura 2 pelo diagrama de Pourbaix.

Uma confirmação deste processo de precipitação foi obtida através da análise de absorção atômica para verificação da quantidade de chumbo no solo após 24 horas de remediação. Desta forma, foi constatado 1080 ppm de chumbo precipitado próximo ao catodo.

Com a geração de H^+ no anodo, inicia-se um processo de redissolução. Este processo pode ser evidenciado pelo pico próximo ao anodo, no ponto 1, na Figura 36.

Verifica-se que, realmente, há uma redução do pH para valores em torno de 2 na região do anodo. A queda posterior na concentração do íon Pb^{++} na região anódica pode estar relacionada ao efeito da migração.

Na região do ponto 2 (Figura 36), observa-se a formação mais evidente de dois picos de concentração. Estes picos, que ocorrem para maiores tempos em relação ao pico do ponto 1, seguem deslocando no sentido do catodo.

Apenas para a condição do ponto 5 (Figura 36) em que o pH se mantém muito elevado, não se observa pico de redissolução.

4.5.2 Experimento sem aplicação de potencial

Neste experimento foram usadas as mesmas condições experimentais que a do item 4.5.1, porém sem aplicação de potencial e sem obtenção de corrente, com a finalidade de verificar o arraste dos íons pelo eletrólito suporte utilizado.

A Tabela 22 mostra os dados do potencial em relação ao tempo sem a aplicação de campo, cujo comportamento está apresentado na Figura 37.

Tabela 22 – Resultados do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento
(com circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de
5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Potencial (mV)						Chumbo (catodo)
	Aço-inox (anodo)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	
0	247	228	227	231	228	227	240
3,92	241	232	236	228	227	232	237
10,25	242	241	241	238	237	235	236
22,08	245	242	242	240	239	238	231
28,08	248	246	247	244	244	244	243
32,08	243	243	244	241	241	241	241
47,58	248	247	248	245	245	244	244
51,08	250	248	252	247	247	246	245
56,58	247	246	247	246	246	246	246
70,08	249	249	251	249	247	247	248
75,08	240	240	241	251	245	243	241

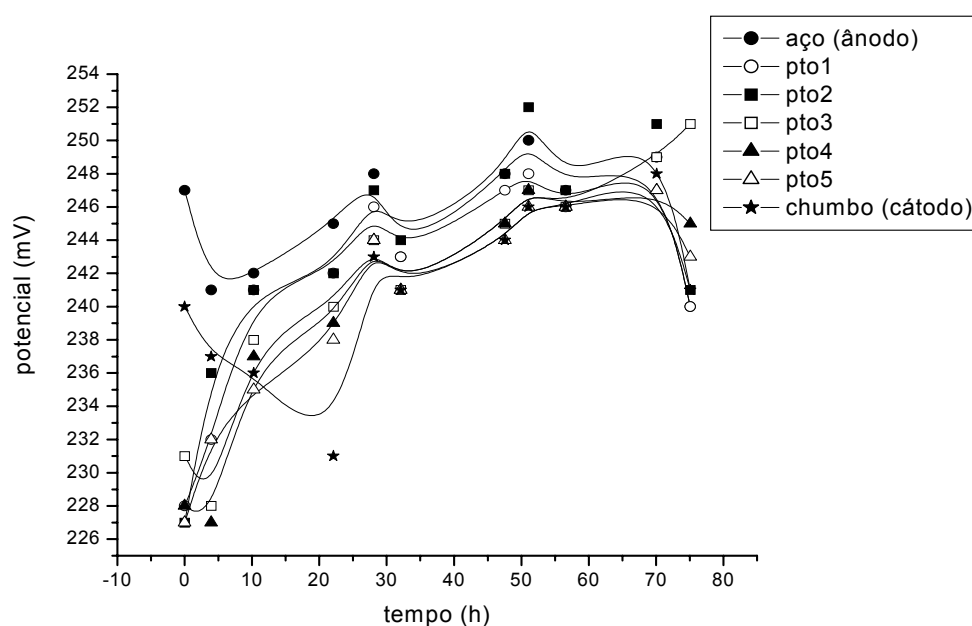


Figura 37 – Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento
(com circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de
5000 ppm de chumbo em solução)

Uma análise do perfil de potencial (Figura 37) indica dois comportamentos que merecem ser discutidos.

Observa-se, inicialmente, que o potencial na região próxima ao catodo (chumbo) apresenta valor mais negativo que o do anodo (aço inox 304). A princípio, como o fluxo de íon pela injeção de solução de nitrato de sódio ocorre do anodo para o catodo, esperaria-se um comportamento contrário, já que o potencial é mais positivo para maiores concentrações do íon. Entretanto, observou-se que, no início do procedimento experimental, a concentração do íon chumbo nos tubos porosos, para medida de potencial, era menor a medida que se afastava do anodo (aço). Desta forma, o potencial na região catódica (chumbo) estava referente a uma menor concentração de chumbo e, portanto, mais negativo.

Este comportamento está evidenciado no gráfico apresentado na Figura 38.

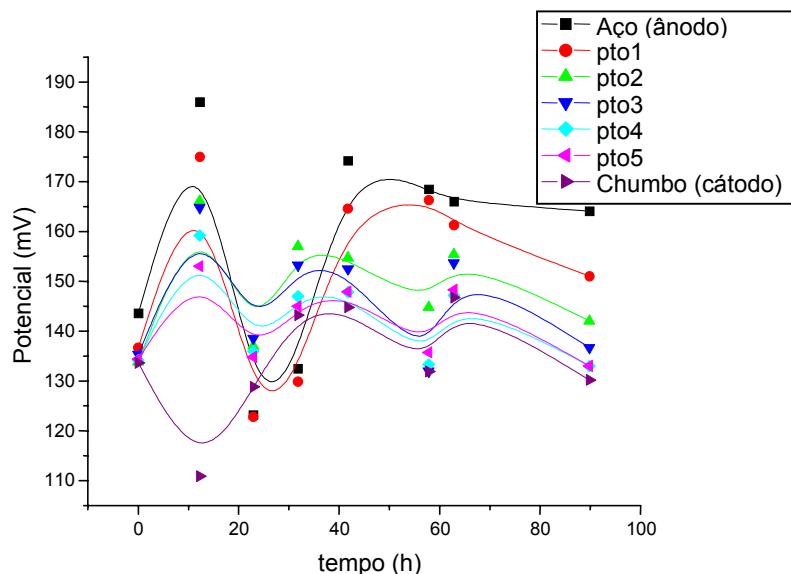


Figura 38 - Gráfico do potencial aplicado ao longo do reator x tempo de tratamento

(sem circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Um segundo comportamento observado no perfil de potencial (Figura 37) é a

tendência de queda do potencial com o tempo, devido a redução do íon chumbo na solução. Uma explicação para este fenômeno pode estar relacionado à variação do pH causado pelo eletrólito suporte. As variações de potencial estão na faixa de 20 mV. Se for considerado uma variação de 60 mV por pH, este valor é perfeitamente admissível, conforme a equação [16]:

$$E = - 0,059 \text{ pH} \quad [16]$$

A Tabela 23 mostra os valores de pH obtidos em função do tempo e a Figura 39 mostra o comportamento do pH sem aplicação de campo. A Figura 40 apresenta o gráfico em três dimensões correspondente à Figura 39.

Tabela 23 - Resultados do pH ao longo do reator x tempo de tratamento
(com circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
0	3	3	3	3	3
3,92	3	3	3	3	3
10,25	4	3	4	3	3
22,08	4	4	4	3	3
28,08	4	4	4	3	3
32,08	5	5	5	4	3,5
47,58	5	5	5	4,5	4
51,08	5	5	5	4,5	4
56,58	5	5	5	4,5	5
70,08	5	5	5	4,5	4,5
75,08	5	5	5	5	4,5

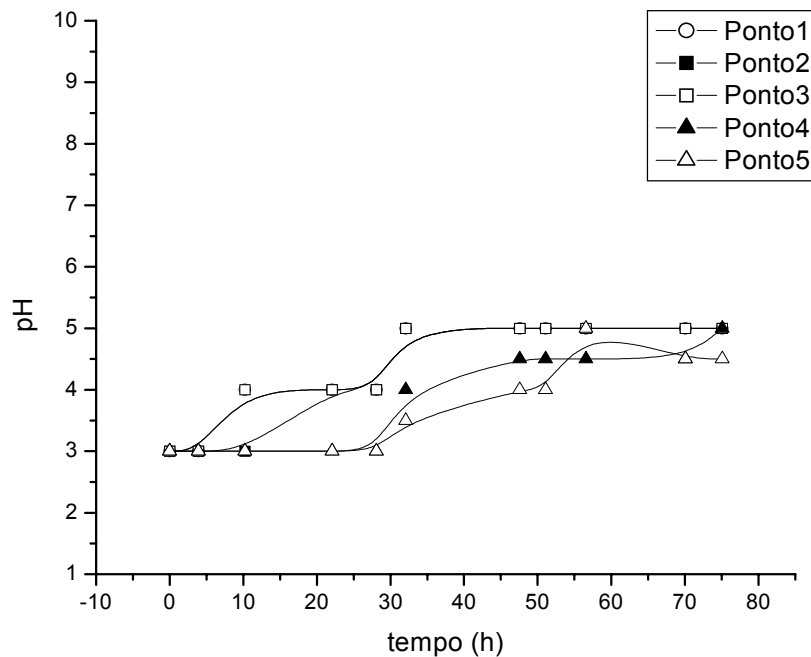


Figura 39 – Gráfico do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

(com circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

A variação de pH ao longo do reator está relacionada à injeção de eletrólito (nitrato de sódio com pH igual a 6) utilizado no processo de lavagem do solo (Figura 39).

Nota-se a ocorrência inicial de um pequeno pico na concentração do íon chumbo em solução (Figura 41), muito provavelmente devido a variação de pH (Figura 39). De uma forma em geral observa-se uma redução significativa na concentração do íon chumbo em solução que, com o início da injeção do eletrólito suporte (NaNO_3), se mantém na faixa dos 1000 ppm. Com um valor de pH se estabilizando em cerca de 6, observa-se um aumento da concentração do íon chumbo em solução causada, muito provavelmente, devido à ressolubilização do chumbo precipitado.

Estes picos que ocorreram na concentração (Figura 41) podem estar relacionados à variação de pH (Figura 39) e também à existência de mais de uma forma de espécie de

chumbo precipitado.

O NaNO_3 foi injetado na câmara anódica. Este procedimento gerou uma não homogeneidade, pois não houve tempo suficiente para ressolubilizar o que existia. Mas, com o decorrer do tempo observou-se uma maior solubilização e com isso a concentração de chumbo solubilizado diminuiu (Figura 41). Novamente notou-se uma queda na concentração de chumbo na solução, pois provavelmente existia mais de uma espécie de Pb.

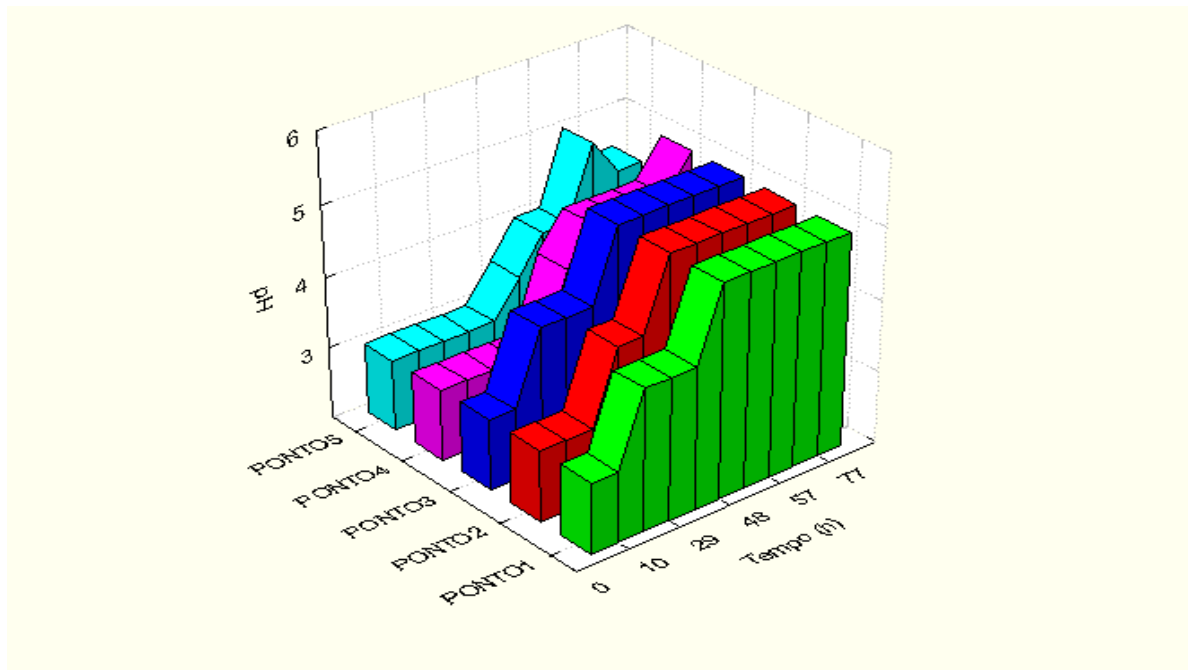


Figura 40 - Gráfico em 3 D do pH ao longo do reator x tempo de tratamento

(com circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

A Tabela 24 mostra os valores de concentração de chumbo em função do tempo e a Figura 41 representa o comportamento da concentração de chumbo sem aplicação de campo. A Figura 42 apresenta o gráfico em três dimensões correspondente à Figura 41.

Tabela 24 - Resultados da concentração de chumbo x tempo de tratamento
(com circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Tempo (h)	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
0	5000	5000	5000	5000	5000
3,92	1340	890	670	720	825
10,25	705	940	1225	825	1030
22,08	175	230	340	585	730
28,08	70	135	175	300	570
32,08	40	60	105	190	350
47,58	25	25	45	40	65
51,08	20	35	35	35	30
56,58	20	30	20	20	30
70,08	15	15	10	20	35

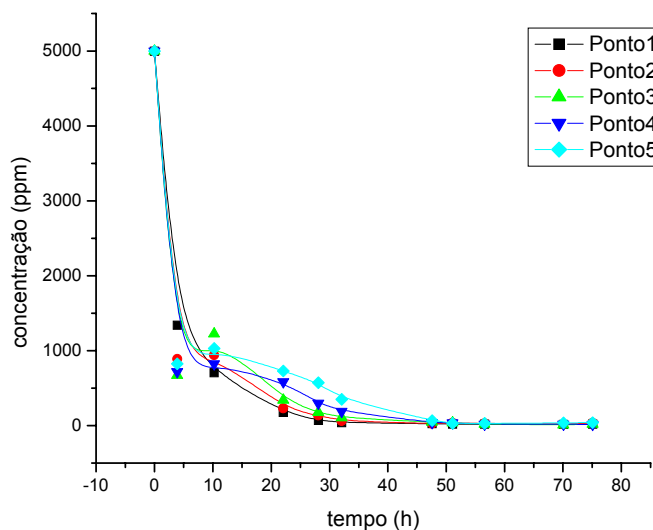


Figura 41 – Gráfico da concentração de chumbo x tempo de tratamento
(com fluxo de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Para o caso de apenas fluxo foi obtida uma taxa de remediação média de 75

ppm/h.dm³ com relação ao tempo de estabilização, o qual foi de 40 horas.

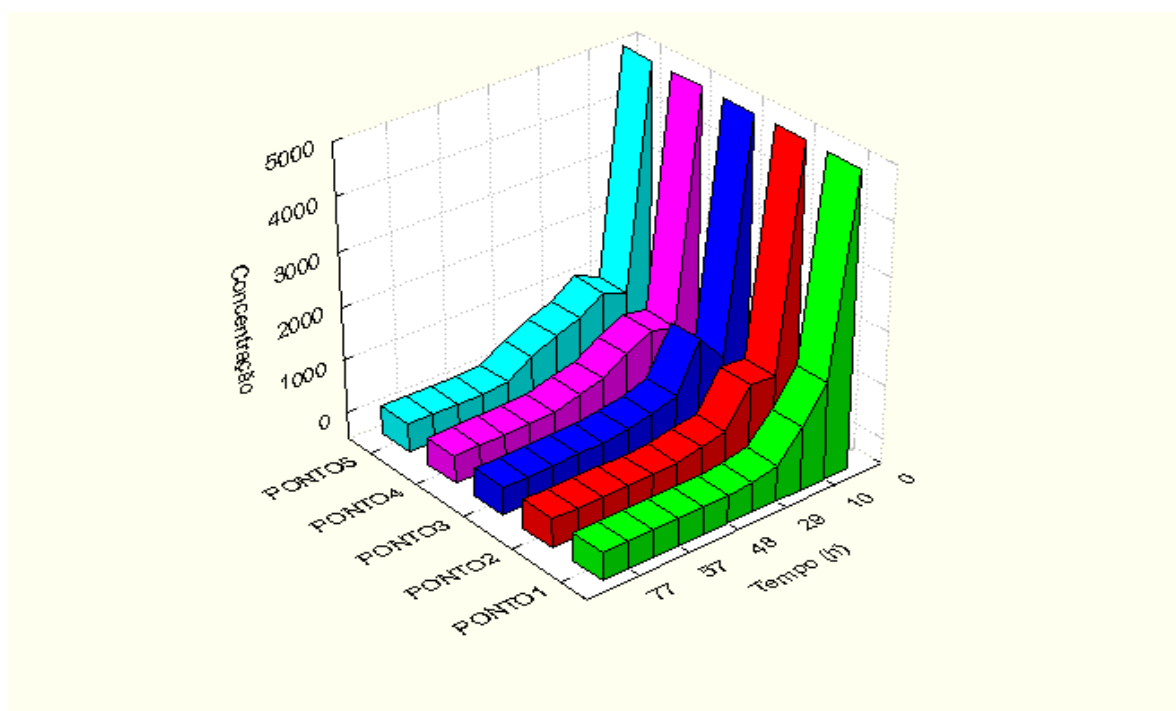


Figura 42 – Gráfico em 3 D da concentração de chumbo x tempo de tratamento (com circulação de nitrato de sódio e sem aplicação de campo e concentração inicial de 5000 ppm de chumbo em solução)

Observa-se que o perfil de decaimento da concentração, praticamente, não apresenta picos significativos de redissolução (Figura 42). Isto significa que deve estar havendo retenção de chumbo precipitado no solo conforme pode ser constatado através de análise de absorção atômica na base úmida após 48 horas de processo que indicou uma concentração total de 1.633 ppm de chumbo no solo. Este valor de concentração, quando corrigido do valor obtido para a solução, que foi de 65 ppm, fornece a concentração de chumbo previamente precipitado no solo de 1.568 ppm.

Numa análise comparativa, entre os resultados obtidos do processo de remediação com e sem aplicação de campo, observa-se uma concentração residual estável de chumbo no solo de cerca de 1.075 ppm para a região mais próxima ao catodo

(com aplicação de campo). Para o caso de processo de fluxo com eletrólito suporte, esta concentração residual estável de chumbo no solo foi de cerca de 1.568 ppm. A concentração residual de chumbo no solo, obtida para a condição de aplicação de campo, de cerca de 30% inferior à obtida para a condição sem aplicação de campo, indica que, efetivamente, a eletroremediação atua sobre o sistema.

Observa-se ainda que com aplicação somente de fluxo, há uma redução da concentração de íons chumbo para a faixa de 65 ppm num tempo de cerca de 40 horas que corresponde a uma taxa média de redução da concentração de íons de chumbo de 75 ppm/hdm³ (Figura 41). Com aplicação de corrente constante este tempo fica reduzido para cerca de 24 horas correspondendo a uma taxa média de redução da concentração de íons de chumbo de 125 ppm/hdm³ (Figura 25). Já para o caso de aplicação de campo, o tempo de remediação é reduzido para cerca de 12 horas e a taxa média de redução da concentração de íons de chumbo aumentou para 250 ppm/hdm³ (Figura 29). Este resultado indica uma grande influência da aplicação de um campo elétrico no processo de remediação eletrocinética. Avaliando o tempo previsto, teoricamente, para a remediação, tem-se uma estimativa de pelo menos dois dias. Este tempo teórico não leva em consideração a influência de um fluxo de eletrólito.

CAPÍTULO 5

- CONCLUSÕES -

5. CONCLUSÕES

A análise e discussão dos resultados obtidos neste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- ▶ O desenvolvimento do trabalho proporcionou a implementação do teste de bancada e flexibilidade para executar experimentos de remediação eletrocinética em diversos outros metais.

- ▶ A variação de potencial no interior do reator indica um gradiente de concentração resultante do efeito da migração do íon chumbo para o cátodo.

- ▶ No processo potenciostático, com controle do campo elétrico aplicado, ocorre a redução da concentração de chumbo, para valores de 30 ppm, em um tempo de cerca de 15 horas enquanto que no processo galvanostático ocorre a redução da concentração de chumbo, para valores ainda da ordem de 245 ppm, num tempo bastante superior, isto é, de 24 horas.

- ▶ O aumento da alcalinidade na região próxima ao cátodo favorece a precipitação do contaminante, o qual pode ser removido por bombeamento e posterior tratamento por processos convencionais como resinas de troca iônica ou eletrodeposição. O aumento da acidez no ânodo causa uma frente de acidez que migra em direção ao cátodo. Este mecanismo favorece reações paralelas de desorção dos contaminantes no solo, liberando os íons metálicos a serem removidos por migração.

- ▶ Quando se analisa o perfil de concentração tem que se levar em consideração dois fenômenos: a precipitação do íon chumbo pela variação do pH e a migração do chumbo para o catodo.

- ▶ A remediação eletrocinética de metais em solos contaminados pode ser um eficiente processo na remoção de contaminantes em solos de baixa permeabilidade e

granulometria média. Esta eficiência foi comprovada pela influência da migração, através da redução da concentração do íon chumbo em relação a processos que envolve apenas fluxo.

► Para o caso de aplicação de campo de 50V/m foram obtidas taxas de remediação média de até 250 ppm/h.dm³ com relação ao tempo de estabilização. Com as mesmas condições para a aplicação de corrente e de fluxo, foram obtidas taxas de 125 ppm/h.dm³ e de 75 ppm /h.dm³ respectivamente. Portanto, comprova-se a grande influência da aplicação de campo na remediação eletrocinética.

CAPÍTULO 6

- SUGESTÕES -

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalho futuros propõe-se o seguinte:

- ▶ Obter balanço de massa para avaliação do mecanismo de transporte e taxa de remoção dos íons metálicos. Esta etapa é necessária para a ampliação de escala do reator.
- ▶ Investigar novos materiais para eletrodos, a fim de diminuir a ocorrência de reações paralelas.
- ▶ Este trabalho mediu os parâmetros em relação à um solo sem argila (areia). Nos trabalhos futuros poderia-se remediar um solo argiloso para avaliar a influência da adsorção dos íons metálicos pelas cargas na superfície de materiais argilosos.
- ▶ Fazer uma reavaliação da Figura 21 a fim de verificar a influência da relação entre a concentração de íons chumbo no eletrólito e no solo com o tempo durante o processo de remediação do chumbo.
- ▶ Aprofundar um estudo para melhor compreensão das reações químicas paralelas que induzem à variação de concentração do íon chumbo ao longo do reator, conforme observado no gráfico da Figura 38.
- ▶ Avaliar a especiação com misturas de metais e outros compostos visando aplicação em condições reais.
- ▶ Avaliar a capacidade de remoção total e em relação aos diversos pontos de amostragens, que correspondem ao comprimento do leito.
- ▶ Verificar a competitividade das espécies iônicas presentes na areia em relação às condições de processo.
- ▶ Fazer correlações para determinar a tortuosidade para este processo.

- ▶ Verificar a formação de canais preferenciais, a dinâmica de escoamento e o tempo de residência.
- ▶ Fazer a curva de ruptura do sistema C/C_0 x tempo, desta forma sendo possível verificar a transferência de massa..

- ANEXOS -

7. ANEXO 1 - MEMÓRIA DE CÁLCULO DOS PARÂMETROS ENVOLVIDOS

Valores utilizados durante o cálculo de alguns parâmetros foram baseados em resultados de trabalhos realizados por Bertazzoli, 1998 e Alshawabkeh, 1999.

$$D_j = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$F = 96.487 \text{ C/mol}$$

$$R = 8,314 \text{ J/K.mol}$$

$$T = 25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$$

$$\varepsilon = 0,4 \text{ (porosidade do solo)}$$

$$\tau = 0,3 \text{ (fator de tortuosidade)}$$

$$1 \cdot 10^{-8} \geq K_e \geq 1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V.s (coeficiente de condutividade eletroosmótica)}$$

$$\nabla\phi = 10 \text{ mV}$$

Dados do reator e do eletrodo:

$$Deletrodo = 8 \text{ cm}$$

$$Aeletrodo = 50,3 \text{ cm}^2$$

$$Dreator = 9,5 \text{ cm (diâmetro interno)}$$

$$Lreator = 18 \text{ cm}$$

$$\text{Área da seção circular do reator: } A_{SC} = \pi \cdot R^2 \rightarrow A_{SC} = \pi \cdot 0,0475^2 \rightarrow$$

$$A_{SC} = 0,00709 \text{ m}^2$$

$$Q = 20 \text{ ml/h} = 5,56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$$

Cálculo da porosidade da areia tratada:

A porosidade da areia utilizada nos cálculos foi de 0,46 (valor obtido experimentalmente). Este valor diferiu do utilizado por Alshawabkeh, 1999, que era de 0,4.

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_T} = 1 - \frac{V_s}{V_T} = 1 - \frac{m_s}{\rho_s \cdot V_T} = 1 - 0,5394 = 0,461$$

$$\varepsilon = 0,461$$

$$m_s = 1.630 \text{ g (item 3.1)}$$

$$\rho_s = 2,5 \text{ g/cm}^3 \text{ (pienometria simples)}$$

$$V_T = A.L = \frac{\pi(9)^2}{4} \cdot 19 = 1208,73 \text{ cm}^3$$

Cálculo de K_m :

- *Determinação de K_m através da linearização:*

A partir da equação [17], conforme explicado no item 3.5, temos:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m \cdot A}{Q}\right)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\left(\frac{K_m \cdot A}{Q}\right)$$

$$\frac{K_m \cdot A}{Q} = 5$$

O valor de $\ln C/C_0$ varia com o tempo, portanto, o valor de k_m deverá ser maior com o decorrer do tempo. Entretanto, há uma tendência de estabilidade para o $\ln C/C_0$.

O coeficiente angular da curva é aproximadamente igual a $\ln C/C_0 = 5$, conforme apresentado na Figura 30.

Substituindo os valores na equação:

$$K_m = \frac{5.5,56.10^{-9}}{0,00709}$$

$$\boxed{K_m = 3,92.10^{-6} \text{ m/s}} \rightarrow K_m \text{ (reator)}$$

- *Determinação de K_m através da voltametria:*

A partir da equação [10], conforme explicado no item 3.4.6, temos:

$$K_m = \frac{i_{\lim ite}}{n.F.C}$$

$$K_m = \frac{64,73}{2.96487.24,1}$$

$$\boxed{K_m = 1,39.10^{-5} m/s} \rightarrow K_m \text{ (através da voltametria)}$$

Cálculo da Mobilidade iônica:

A mobilidade iônica é o coeficiente de proporcionalidade entre a velocidade e a intensidade do campo elétrico, dado por:

$$u_f = \frac{|z_f|.F.D_j}{R.T} \quad \left(\frac{C.m^2.K.mol}{mol.s.J.K} \right)$$

$$u_f = \frac{|+2|.96487.2.0.10^{-9}}{8,314.298,15}$$

$$\boxed{u_f = 1,56.10^{-7} m^2 / V.s}$$

Cálculo da velocidade dos íons:

A taxa das espécies transportadas sob um campo elétrico é dada por:

$$v = (\varepsilon.u\tau + K_e).\nabla(-\phi)$$

Valores de K_e indicados em artigos (Alshawabkeh *et al.* (1999)) variam numa ordem de grandeza de dez. Utilizando os valores limites de K_e , para as condições do experimento deste trabalho, tem-se os seguintes resultados:

Considerando $K_e = 1.10^{-8} m^2/V.s$

Considerando $K_e = 1.10^{-9} m^2/V.s$

Cálculo para a velocidade teórica:

$$v = (\varepsilon.u\tau + K_e).\nabla(-\phi)$$

$$v = (0,4.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-8}).10$$

$$v = (1,87.10^{-8} + 1.10^{-8}).10$$

$$v = (\varepsilon.u\tau + K_e).\nabla(-\phi)$$

$$v = (0,4.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-9}).10$$

$$v = (1,87.10^{-8} + 1.10^{-9}).10$$

$$v = 2,87.10^{-7} \text{ m/s}$$

$$v = 1,97.10^{-7} \text{ m/s}$$

Cálculo para a velocidade experimental:

$$v = (\varepsilon.u.\tau + K_e) \nabla(-\phi)$$

$$v = (\varepsilon.u.\tau + K_e) \nabla(-\phi)$$

$$v = (0,46.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-8}).10$$

$$v = (0,46.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-9}).10$$

$$v = 3,15.10^{-7} \text{ m/s}$$

$$v = 2,25.10^{-7} \text{ m/s}$$

Cálculo do tempo estimado:

O tempo necessário para a remediação pode ser estimado por:

$$t = \frac{L}{(\varepsilon.u.\tau + K_e) \nabla(-\phi)}$$

Considerando os mesmos valores de K_e retirados da literatura (Alshawabkeh *et al.* (1999)) tem-se:

Considerando $K_e = 1.10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$

Considerando $K_e = 1.10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$

Cálculo para o tempo estimado teórico:

$$t = \frac{L}{(\varepsilon.u.\tau + K_e) \nabla(-\phi)}$$

$$t = \frac{L}{(\varepsilon.u.\tau + K_e) \nabla(-\phi)}$$

$$t = \frac{0,18}{(0,4.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-8}).10}$$

$$t = \frac{0,18}{(0,4.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-9}).10}$$

$$t = 626741s = 174h$$

$$t = 912779s = 253h$$

$$t = 7dias$$

$$t = 10dias$$

Cálculo do tempo estimado experimental:

Considerando $K_e = 1.10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$

Considerando $K_e = 1.10^{-9} \text{ m}^2/\text{V.s}$

$$t = \frac{L}{(\varepsilon.u.\tau + K_e) \nabla(-\phi)}$$

$$t = \frac{L}{(\varepsilon.u.\tau + K_e) \nabla(-\phi)}$$

$$t = \frac{0,18}{(0,46.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-8}).10}$$

$$t = 570921s = 158h$$

$$\boxed{t = 7dias}$$

$$t = \frac{0,18}{(0,46.1,56.10^{-7}.0,3 + 1.10^{-9}).10}$$

$$t = 799005s = 222h$$

$$\boxed{t = 9dias}$$

- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACAR Y. B., ALSHAWABKEH, A. N., e PARKER, R. A. in EPA - Office Research and Development. 1997. "Theoretical and Experimental Modeling of Multi-Species Transport in Soils Under Electric Fields." EPA/600/R-97/054.

ACAR, Y. B., E. Ozsu, A. Alshwabkeh, and other. 1996. "In situ Bioremediation by Electrokinetic Injection." Chemtech. April.

ALSHAWABKEH, A. N., YEUNG, A. T., and BRICKA, M. R. "Practical Aspects os In-Situ Electrokinetic Extraction." Journal of Environmental Engineering, Vol. 125, No. 1, January 1999, pp 27-35.

Atlas Geoquímico do Paraná. Curitiba: Sistema de Informações Geoquímicas do Estado do Paraná. 2001 . 80 p.

BAKER, A. I. M. and R. R. Brooks. 1989. "Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements – A Review of Their Distribution, Ecology, and Phytochemistry." Biorecovery. Volume I. Pages 81-126.

BERTAZZOLI, R., RODRIGUES, C. A., DALLAN, E. JFUKUNAGA, M. T., LANZA, M. R. V., LEMME, R. R. e WIDNER, R.C. (1998), Mass transport properties of a flow-through electrolytic reactor using a porous electrode: performance and figures of merit for Pb(II) removal. Campinas, 1998.

BODEK, J., LYMAN, W. V., REEHL, W. F., e ROSENBLATT, D. H. (1988), Enviromental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods, Pergamon Press, Elmsford, NY.

BRETT, A. M. O. e BRETT C. M. A. (1993), "Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações."Coimbra, 1996. 470f. Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Portugal.

BRISTISH GEOLOGICAL SURVEY BGS. Regional geochemistry of the East Grampians area. Londres, 1991. 95 p.

CAUWENBERGHE, L. V. "Electrokinetics". Technology Overview Report, 1997. GWRTAC O SERIES – TO-97-03.

CETESB. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas-contaminadas/>>.

“Electrokinetic Remediation of Soil and Groundwater.” 1997. SRI International, disponível em [http://www-mpl.sri.com/h\[spinoffs\]gii.html](http://www-mpl.sri.com/h[spinoffs]gii.html).

Environmental Technology Network. 1995. Volume 39, Number I.

EPA Office of Solid Waste and Emergency Response. 1997. “Recent Developments for in Situ Treatment of Metal Contaminated Soil.” Technology Innovation Office.

EPA Office of Research and Development. 1996. “LasagnaTM Public-Private Partnership.” EPA 542-F-96-010A.

EPA Office of Solid Waste and Emergency Response. 1995. “In Situ Remediation Technology Status Report: Electrokinetics.” EPA 542-K-94-007.

EVANKO, C. R., DZOMBAK, D. A. “Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater.” Pittsburgh, Technology Evaluation Report, 1997. 53p.

EVANS, L. J. (1989), Chemistry of Metal Retention by Soils, Environ. Sci. Tech., 23 : 1046 – 1056.

“Heavy Metals, Arsenic, Cyanide, etc – Electrokinetic Remediation.” Geokinetics, 4pp, disponível em <http://www.geokinetics.com/giiek.htm>.

NRC (1994), Alternatives for Ground Water Cleanup, National Research Council, National Academy Press, Washington, D. C.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. Industrial electrochemistry. 2. ed. Londres: Chapman and Hall, 1990.

PONTE, M. J. J. S. “Estudo da remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado.” São Carlos, 1998. 216f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Setor de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de São Carlos.

POURBAIX M. Atlas Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 1.ed. Texas - USA, Nace International Cebelcor, 1966. 644p.

SCHULTZ, D. R. “Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado.” Curitiba, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná.

SMITH, L.A., MEANS, J. L., CHEN, A., ALLEMAN, B., CHAPMAN, C. C., TIXIER, J. S., JR., BRAUNING, S. E., GAVASKAR, A. R., e ROYER, M. D. (1995), Remedial Options for Metals-Contaminated Sites, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

The Geochemical Atlas of Finland. Helsinki: Geol. Survey of Finland. 1992. 218 p.

U. S. EPA (1996 b), Report: Recent Developments for in Sites Treatment of Metals – Contaminated Soils, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, draft.

U. S. EPA (1996 c), Engineering Bulletin: Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with Arsenic, Cadmium, Chromium, Mercury, and Lead. U. S. Environmental Protection Agency, Office of Emergency and Remedial Response. Cincinnati, OH, draft.

U.S. Department of Energy. 1995. "Development of an Integrated In-Situ Remediation Technology." Technology Development Data Sheet. DE-AR21-94MC31185.

VARIAN. Flame atomic absorption spectrometry analytics methods. Austrália, 1989. 146p.

WALLMANN, P.C., 1994, "Electrokinetic remediation." U.S. Department of Energy, DOE/EM0138P, Office of Environmental Restoration and Waste Management, Office of Technology Development, Technology Catalogue, 5pp, available at <http://iridium.nttc.edu/env/008.html>.

WINTER, M. WebElements. Disponível no <http://www.shef.ac.uk/~chem/webelements>. Univ. Sheffield. 1998 .

YEUNG, A. T., SCOTT, T. B., GOPINATH, S. MENON, R. M., e HSY, C., 1997. "Design, Fabrication, and Assembly of an Apparatus for Electrokinetics Remediation Studies." Geotechnical Testing Journal, Vol. 20, No. 2, June 1997, pp. 199-210.